

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-260147

(43)Date of publication of application : 29.09.1998

(51)Int.CI.

G01N 25/00
G01N 5/04
G01N 25/20
G01N 27/72
G01R.33/12

(21)Application number : 09-034077

(71)Applicant : RICOH CO LTD
KIMURA MITSUTERU

(22)Date of filing : 18.02.1997

(72)Inventor : KIMURA MITSUTERU

(30)Priority

Priority number : 09 7070 Priority date : 17.01.1997 Priority country : JP

(54) THERMAL ANALYZER AND ITS MEASURING METHOD

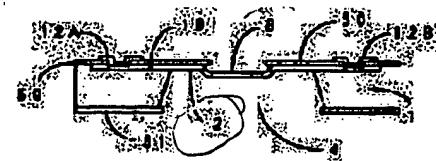
(57)Abstract:

Handwritten: 1000 - 5000

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermal analyzer in which a sample in a trace amount is heated by a heater with a small heat capacity so as to be measured and in which the sample can be heated to a high temperature by very small electric power by a method wherein a thin-film heater which is formed integrally with a board, a sample holding part and a temperature detection part are formed integrally so as to be installed.



SOLUTION: In a sample heating chamber 1000 at a thermal analyzer, a heat generation part in which a thin-film heater 2 comprising a cavity at the lower part is formed integrally with a board 1, a sample holding part 3 which is formed in a region close to the thin-film heater 2 and a temperature detection part which measures the temperature of the sample holding part 3 are formed integrally so as to be housed. The output signal of the temperature detection part is input to a temperature detection circuit 2000, and a part of a processed signal is judged and processed by a temperature and time control circuit 3000. Then, a part is fed back to the sample heating chamber 1000 as a signal for temperature scanning, and it is used for the temperature scanning of the thin-film heater 2. In addition, the output signal of the temperature detection circuit 2000 and that of the temperature and time control circuit 3000 are displayed by a display circuit 4000 as signals related to various temperatures. Consequently, a sample in a trace mount can be heated by a heater whose heat capacity is small, and the sample can be heated to a high temperature by very small electric power.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the thermal-analysis equipment which performs a temperature up or the temperature scan made to lower for a sample, and measures the thermal change based on physicochemical change of the aforementioned sample as a function of temperature or time. While forming as a thin film heater which a substrate and really forms the exoergic section for sample heating, and has a cavity in the lower part Thermal-analysis equipment characterized by having really formed the sample attaching part holding the aforementioned sample, and the temperature detecting element which detects the temperature of the aforementioned sample attaching part in the field close to the aforementioned thin film heater in the thin film supporter which supports the aforementioned thin film heater or the aforementioned thin film heater, and preparing it in it.

[Claim 2] Thermal-analysis equipment according to claim 1 characterized by preparing two or more sample attaching parts and two or more temperature detecting elements which detect the temperature of this sample attaching part, respectively in one thin film supporter containing the aforementioned thin film heater.

[Claim 3] Thermal-analysis equipment according to claim 2 characterized by having adjusted the thermal combination with the aforementioned thin film heater and the aforementioned sample attaching part so that a respectively minute temperature gradient may occur in two or more aforementioned sample attaching parts.

[Claim 4] Thermal-analysis equipment according to claim 1 characterized by making the aforementioned sample attaching part into the hollow which consists of a thin film.

[Claim 5] Thermal-analysis equipment according to claim 1 which makes the substrate which has the aforementioned exoergic section single crystal material, and is characterized by forming a cover so that the aforementioned exoergic section and the aforementioned sample attaching part may be covered.

[Claim 6] Thermal-analysis equipment according to claim 5 characterized by having carried out alignment so that a hole may be established in the field of the aforementioned cover which hits right above the aforementioned sample attaching part and it may be put into a sample through the aforementioned hole.

[Claim 7] Thermal-analysis equipment according to claim 6 which makes the size of the aforementioned hole a predetermined size and is characterized by using the aforementioned hole as a measure which specifies the quantity of a sample.

[Claim 8] Thermal-analysis equipment according to claim 1 characterized by limiting arrangement of the exoergic section for the aforementioned sample heating only near the aforementioned sample attaching part or the aforementioned sample attaching part.

[Claim 9] Thermal-analysis equipment according to claim 1 characterized by forming thin film covering of a wrap sake for the aforementioned sample attaching part at least at the time of measurement.

[Claim 10] Furthermore, thermal-analysis equipment according to claim 1 or 9 characterized by establishing the self-excited-vibration means which carries out self-excited vibration combining an excitation means to excite the aforementioned sample attaching part at least, an oscillating

detection means to detect vibration of the aforementioned sample attaching part, and the aforementioned excitation means and the aforementioned oscillating detection means.

[Claim 11] The aforementioned excitation means is thermal-analysis equipment according to claim 10 by which it is exciting—using periodic expansion contraction of aforementioned thin film heater by alternating current for excitation made to superimpose on current for sample heating of aforementioned thin film heater—aforementioned sample attaching part characterized.

[Claim 12] The aforementioned excitation means is thermal-analysis equipment according to claim 10 by which it is exciting—using electrostatic target suction force—aforementioned sample attaching part characterized.

[Claim 13] The aforementioned oscillating detection means is thermal-analysis equipment according to claim 10 by which it is detecting—using change of piezoresistance—vibration characterized.

[Claim 14] The aforementioned oscillating detection means is thermal-analysis equipment according to claim 10 characterized by detecting vibration using change of electrostatic capacity.

[Claim 15] Furthermore, thermal-analysis equipment according to claim 1 characterized by establishing a mass measurement means to measure the mass of a sample, or mass change.

[Claim 16] Furthermore, thermal-analysis equipment according to claim 1 characterized by preparing the Peltier element which cools a sample as a cooling means.

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damage caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the thermal-analysis equipment with which information accompanying the melting point of a slight quantity of the matter, transition temperature, mass change, the boiling point, the specific heat, the kind of quality of an inclusion and its quantity, and a chemical reaction, such as thermal change and mass change, is extremely acquired by the detail, and its measurement method more about the thermal-analysis equipment for investigating the physical and chemical state about the heat of the matter, and its measuring method.

[0002]

[Description of the Prior Art] As conventional thermal-analysis equipment, there are a differential thermal analyzer and a differential scanning calorimeter (DSC) of a compensation method. A differential thermal analyzer is among the environment which makes a sample the matter and primary standard which are set as the object of thermal analysis, and heats or cools them at the adjusted speed, is set on equal temperature conditions, and are measurement and equipment which was made to record to time or temperature about the temperature gradient between these two samples.

[0003] Moreover, the differential scanning calorimeter (DSC) of a compensation method negates the temperature gradient of a sample and the standard substance at the heater of a compensating circuit, and records the amount of compensation (difference of an energy speed of supply).

[0004] furthermore, change of the magnetization based on transition temperature, such as Curie temperature, like the equipment which detects change of the force in the inside of an uneven magnetic field with a balance, and an oscillating sample type magnetometer (VSM) at the time of the temperature scan of the magnetic substance, using a magnetic balance as conventional thermal-analysis equipment. The sample made to magnetize magnetically is vibrated by low frequency, change of the magnetic field based on the space change is detected by magnetometric sensors, such as a coil, and there is equipment which detects change of the magnetization in transition temperature, such as Curie-temperature, at the time of a temperature scan.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although the miniaturization is attained, since each is the composition of having put in order the heater made independently according to the above-mentioned conventional thermal-analysis equipment, in order heat capacity is large, and the trouble that the quantity of a sample must be made [many] so much by slow response, and the power of a heater are also large and to make it the elevated temperature of hundreds-of-times. The trouble that it was difficult and it was difficult to become so large-sized and to make equivalent the homogeneous problem of temperature and the property of the heater for heating for samples and the heater for heating for the standard substance also had the thermal shield.

[0006] since [moreover,] that from which the thermocouple and thermopile as a temperature sensor which detect temperature were also made independently too is inserted and is only

contacted -- from the problem of heat contact, the problem of a size, a wiring space problem, etc. — ***** — not enlarging — it did not obtain but there was a trouble of becoming as a whole very expensive equipment

[0007] Moreover, there were thermal-analysis equipment of the magnetic substance, such as the conventional magnetic balance and VSM, and a trouble that a magnet large-sized since the trouble that equipment is large-sized, and magnetic field strength will become small rapidly if they separate from a magnetic pole, in order to raise detection sensitivity was required.

[0008] Its speed of response is quick while this invention can be extremely measured by the sample of a minute amount by being made in view of the above and being made to heat a sample at the very small heater of heat capacity, and it can heat to an elevated temperature with minute power, and aims at offering the thermal-analysis equipment which can be mass-produced still more uniformly.

WY
[0009] Moreover, this invention is made in view of the above, and it aims at offering the measurement method of the thermal-analysis equipment which can perform a high-speed response with minute power.

[0010]

*sub. 111
Rev. 1*
[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the thermal-analysis equipment concerning a claim 1 In the thermal-analysis equipment which performs a temperature up or the temperature scan made to lower for a sample, and measures the thermal change based on physicochemical change of the aforementioned sample as a function of temperature or time While forming as a thin film heater which a substrate and really forms the exoergic section for sample heating, and has a cavity in the lower part The sample attaching part holding the aforementioned sample and the temperature detecting element which detects the temperature of the aforementioned sample attaching part are really formed in the field close to the aforementioned thin film heater in the thin film supporter which supports the aforementioned thin film heater or the aforementioned thin film heater, and is prepared in it.

WY
[0011] That is, since a thin film heater and its thin film supporter have the cavity in those lower parts, heat capacity is small, since heat conduction becomes small, in a temperature scan, it is few and the high-speed response of power consumption is attained.

[0012] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 2 prepares two or more sample attaching parts and two or more temperature detecting elements which detect the temperature of this sample attaching part, respectively in one thin film supporter containing the aforementioned thin film heater in thermal-analysis equipment according to claim 1. In this case, the thin film supporter itself may serve as a thin film heater, and the thin film heater may be formed in the thin film supporter. Of course, two or more thin film heaters may be formed in one thin film supporter.

func. 2/2
[0013] Moreover, in thermal-analysis equipment according to claim 2, the thermal-analysis equipment concerning a claim 3 has adjusted the thermal combination with the aforementioned thin film heater and the aforementioned sample attaching part so that a respectively minute temperature gradient may occur in two or more aforementioned sample attaching parts.

[0014] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 4 makes the aforementioned sample attaching part the hollow which consists of a thin film in thermal-analysis equipment according to claim 1.

[0015] Moreover, in thermal-analysis equipment according to claim 1, the thermal-analysis equipment concerning a claim 5 makes the substrate which has the aforementioned exoergic section single crystal material, and it forms a cover so that the aforementioned exoergic section and the aforementioned sample attaching part may be covered.

[0016] Moreover, in thermal-analysis equipment according to claim 5, the thermal-analysis equipment concerning a claim 6 establishes a hole in the field of the aforementioned cover which hits right above the aforementioned sample attaching part, and it has carried out alignment so that it may be put into a sample through the aforementioned hole.

[0017] Moreover, in thermal-analysis equipment according to claim 6, the thermal-analysis equipment concerning a claim 7 makes the size of the aforementioned hole a predetermined size, and the aforementioned hole is used for it as a measure which specifies the quantity of a sample.

[0018] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 8 limits arrangement of the exoergic section for the aforementioned sample heating only near the aforementioned sample attaching part or the aforementioned sample attaching part in thermal-analysis equipment according to claim 1.

[0019] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 9 forms thin film covering of a wrap sake for the aforementioned sample attaching part at least in thermal-analysis equipment according to claim 1 at the time of measurement.

[0020] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 10 establishes the self-excited-vibration means which carries out self-excited vibration combining an excitation means to excite the aforementioned sample attaching part further at least, an oscillating detection means to detect vibration of the aforementioned sample attaching part, and the aforementioned excitation means and the aforementioned oscillating detection means in thermal-analysis equipment according to claim 1 or 9.

[0021] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 11 excites the aforementioned sample attaching part in thermal-analysis equipment according to claim 10 using periodic expansion contraction of the aforementioned thin film heater by the alternating current for excitation which the aforementioned excitation means made superimpose on the current for sample heating of the aforementioned thin film heater.

[0022] Moreover, in thermal-analysis equipment according to claim 10, as for the thermal-analysis equipment concerning a claim 12, the aforementioned excitation means excites the aforementioned sample attaching part using an electrostatic target suction force.

[0023] Moreover, in thermal-analysis equipment according to claim 10, as for the thermal-analysis equipment concerning a claim 13, the aforementioned oscillating detection means detects vibration using change of a piezoresistance.

[0024] Moreover, in thermal-analysis equipment according to claim 10, as for the thermal-analysis equipment concerning a claim 14, the aforementioned oscillating detection means detects vibration using change of electrostatic capacity.

[0025] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 15 establishes further a mass measurement means to measure the mass of a sample, or mass change, in thermal-analysis equipment according to claim 1.

[0026] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 16 prepares further the Peltier element which cools a sample as a cooling means in thermal-analysis equipment according to claim 1.

[0027] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 17 is arranged in the place where the aforementioned cooling means approached the aforementioned sample attaching part on the thin film in which the aforementioned sample attaching part or the aforementioned sample attaching part is formed in thermal-analysis equipment according to claim 16.

[0028] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 18 cools the substrate in which the aforementioned sample attaching part is formed for the aforementioned cooling means in thermal-analysis equipment according to claim 16.

[0029] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 19 establishes further an amount measurement means of magnetization to measure change of the amount of magnetization of a sample, or the amount of magnetization, in thermal-analysis equipment according to claim 1.

[0030] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 20 magnetizes a sample in thermal-analysis equipment according to claim 19 using the magnet which the aforementioned amount measurement means of magnetization really formed in the substrate.

[0031] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 21 detects change of the amount of magnetization of a sample, or the amount of magnetization in thermal-analysis equipment according to claim 19 using the magnetic sensing element which the aforementioned amount measurement means of magnetization really formed in the substrate.

[0032] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 22 establishes the self-excited-vibration means which carries out self-excited vibration combining an excitation means

to excite the aforementioned sample attaching part further at least, an oscillating detection means to detect vibration of the aforementioned sample attaching part, and the aforementioned excitation means and the aforementioned oscillating detection means in thermal-analysis equipment according to claim 19.

[0033] Moreover, in case current is passed at the aforementioned thin film heater and a temperature scan is carried out using thermal-analysis equipment according to claim 1, the measurement method of the thermal-analysis equipment concerning a claim 23 makes the current component for the degree temperature up of fixed speed, or the degree temperature fall of fixed speed, and the alternating current component for minute temperature changes superimpose, takes out the temperature-change component corresponding to this alternating current component as a signal from a temperature detecting element, and processes it.

[0034] Moreover, using thermal-analysis equipment according to claim 2, the measurement method of the thermal-analysis equipment concerning a claim 24 pays a standard sample to at least one sample attaching part among two or more aforementioned sample attaching parts, pays a device under test to other sample attaching parts, and a temperature scan is carried out together and it measures the heat physical properties of this device under test based on the information about the temperature gradient of a standard sample and a device under test.

[0035] Moreover, in the measurement method of thermal-analysis equipment according to claim 24, the measurement method of the thermal-analysis equipment concerning a claim 25 heats the aforementioned standard sample and the aforementioned device under test at a different thin film heater, and a heating method which abolishes those temperature gradients is used for it. *Th, h*

[0036] Moreover, using thermal-analysis equipment according to claim 3, the same device under test is paid to two or more aforementioned sample attaching parts, a temperature scan is carried out together, and the measurement method of the thermal-analysis equipment concerning a claim 26 measures the heat physical properties of this device under test based on the information about the temperature gradient between these same device under tests. That is, although the same device under test is paid to two or more sample attaching parts and a temperature scan is carried out together, when not paying a sample, it has designed so that a minute temperature gradient may occur in an always different sample attaching part (when a sample attaching part is emptied), and is the measurement method of the thermal-analysis equipment which measured the heat physical properties of a device under test based on the information about the temperature gradient between these same device under tests.

[0037] Moreover, using thermal-analysis equipment according to claim 10 or 15, the measurement method of the thermal-analysis equipment concerning a claim 27 excites a sample attaching part at least, and measures the shift of resonance frequency to mass change for the mass of a sample from the resonance frequency at that time.

[0038]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the thermal-analysis equipment of this invention and the gestalt of operation of the measurement method are explained in detail with reference to a drawing.

[0039] Drawing 1 shows the overall block block diagram of the thermal-analysis equipment of this invention. Thermal-analysis equipment is divided roughly and shell composition is carried out with the sample heat chamber 1000, the temperature detector 2000, temperature and a time-control circuit 3000, and a display circuit 4000.

[0040] The temperature detecting element for measuring the temperature of the sample attaching part formed in the field close to the thin-film-heater as the exoergic section (a temperature up and temperature fall means) really formed in the substrate, the thin film supporter of this thin film heater, and this thin film heater or a thin film supporter and a sample attaching part is stored in the sample heat chamber 1000. In addition, the signal outputted from this temperature detecting element is processed by the temperature detector 2000, and a part of signal from there is sent to temperature and the time-control circuit 3000, and it is judged and processed, and the part returns to the sample heat chamber 1000 as a signal for a temperature scan, and is used for the temperature scan of a thin film heater.

[0041] Moreover, a part of signal from the temperature detector 2000, and temperature and a

time-control circuit 3000 is sent to a display circuit 4000, and it is used as a signal of various kinds of temperature related displays, and is displayed.

[0042] Drawing 2 is the outline perspective diagram of the gestalt of the 1 operation of a substrate which prepared the sample heat chamber of the thermal-analysis equipment of this invention etc., and drawing 3 shows the cross section in X-X of the outline perspective diagram of drawing 2. The sample heat chamber of the gestalt of this operation shows the example in case the direct sample attaching part 3 is formed to one thin film heater 2.

[0043] The substrate 1 which prepared this sample heat chamber etc. can be formed as follows, for example.

[0044] First, the field (100) of n type single-crystal-silicon substrate is used as a front face, and the hollow which should serve as the sample attaching part 3 is formed in width of face of 200 micrometers, a length of 400 micrometers, and elliptical [with a depth of 20 micrometers] with well-known photolithography technology, using the isotropic etchant of silicon. Then, it oxidizes thermally and is SiO₂. The impurity diffusion layer 10 is formed in about [2x10²⁰cm⁻³ / 3 or more] for high concentration boron so that ***** may be carried out in the pattern configuration of the request for forming a film in all front faces at about 1-micrometer **, and forming the thin film heater 2 in one field and it may become a depth of about about 4 micrometers on the exposed silicon-substrate front face, and the thin film heater 2 as the exoergic section is formed.

[0045]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL FIELD

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the thermal-analysis equipment with which information accompanying the melting point of a slight quantity of the matter, transition temperature, mass change, the boiling point, the specific heat, the kind of quality of an inclusion and its quantity, and a chemical reaction, such as thermal change and mass change, is extremely acquired by the detail, and its measurement method more about the thermal-analysis equipment for investigating the physical and chemical state about the heat of the matter, and its measuring method.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] As conventional thermal-analysis equipment, there are a differential thermal analyzer and a differential scanning calorimeter (DSC) of a compensation method. A differential thermal analyzer is among the environment which makes a sample the matter and primary standard which are set as the object of thermal analysis, and heats or cools them at the adjusted speed, is set on equal temperature conditions, and are measurement and equipment which was made to record to time or temperature about the temperature gradient between these two samples.

[0003] Moreover, the differential scanning calorimeter (DSC) of a compensation method negates the temperature gradient of a sample and the standard substance at the heater of a compensating circuit, and records the amount of compensation (difference of an energy speed of supply).

[0004] furthermore, the equipment which detects change of the force in the inside of an uneven magnetic field for change of the magnetization based on transition temperature, such as Curie temperature, with a balance at the time of the temperature scan of the magnetic substance, using a magnetic balance as conventional thermal-analysis equipment and an oscillating sample type magnetometer (VSM) -- like. The sample made to magnetize magnetically is vibrated by low frequency, change of the magnetic field based on the space change is detected by magnetometric sensors, such as a coil, and there is equipment which detects change of the magnetization in transition temperature, such as Curie temperature, at the time of a temperature scan.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damage caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

EFFECT OF THE INVENTION

[Effect of the Invention] As explained above, it is thermal-analysis equipment (claim 1) of this invention. In the thermal-analysis equipment which performs a temperature up or the temperature scan made to lower for a sample, and measures the thermal change based on physicochemical change of a sample as a function of temperature or time. While forming as a thin film heater which a substrate and really forms the exoergic section for sample heating, and has a cavity in the lower part. Since the sample attaching part-holding-a-sample and the temperature detecting element which detects the temperature of a sample attaching part were really formed in the field close to the thin film heater in the thin film supporter which supports a thin film heater or a thin film heater and was prepared in it, While being able to measure by the sample of a minute amount extremely by being made to heat a sample at the very small heater of heat capacity, it is quick, and a speed of response can heat to an elevated temperature with minute power, and can offer the thermal-analysis equipment which can be mass-produced still more uniformly.

[0104] Moreover, while coming to end with the sample of a minute amount extremely and being able to measure heat transition of organism matter, such as protein and a nucleic acid, magnetic heat transition of the matter, etc., a speed of response can be quick, can heat now to an elevated temperature with minute power, and can realize handy thermal-analysis equipment.

Furthermore, since it is the structure which really formed the temperature detecting element for measuring the temperature of a heater, a sample attaching part, and a sample attaching part, using the ultra-fine processing technology of a semiconductor, it is uniform andizing can be carried out [*****]. Therefore, equipment with it is realizable. [it is accurate and cheap]

[0105] Moreover, since the thermal-analysis equipment (claim 2) of this invention prepared two or more sample attaching parts and two or more temperature detecting elements which detect the temperature of this sample attaching part, respectively in one thin film supporter containing a thin film heater, using the ultra-fine processing technology of a semiconductor, it is uniform to it and can carry out [*****]-izing to it.

[0106] Moreover, since the thermal combination with a thin film heater and a sample attaching part is adjusted and the small temperature gradient has generated the thin film heater between one sample and the sample of another side in a temperature up or the so-called temperature scan to lower as a respectively minute temperature gradient occurs in two or more sample attaching parts, the thermal-analysis equipment (claim 3) of this invention can express the thermal change of state of these samples as difference.

[0107] Moreover, the thermal-analysis equipment (claim 4) of this invention writes a sample attaching part as the hollow which consists of a thin film, and it can make a speed of response quick while it can put and analyze a sample in a minute amount extremely.

[0108] Moreover, the thermal-analysis equipment (claim 5) of this invention makes the substrate which has the exoergic section single crystal material, since it formed the cover so that the exoergic section and a sample attaching part might be covered, using the difference in the etch rate by the field direction of a crystal, is highly precise, and can specify and form the configuration of a thin film heater with sufficient repeatability, or a sample attaching part.

[0109] Moreover, the thermal-analysis equipment (claim 6) of this invention establishes a hole in

the field of the cover which hits right above a sample attaching part, and since it has carried out alignment so that it may be put into a sample through a hole, it can load easily this and a very small sample attaching part with a slight quantity of a sample extremely through this hole.

[0110] Moreover, the thermal-analysis equipment (claim 7) of this invention makes the size of a hole a predetermined size, since a hole is used for it as a measure which specifies the quantity of a sample, it can specify the quantity of a sample easily and its convenience improves. Especially when a cover is made into single crystal material, using the difference in the etch rate by the field direction of a crystal, it is highly precise and the size of a hole with sufficient repeatability can be obtained. In addition, it is more convenient to be in a particle fine-particles or liquid state as a sample in this case.

[0111] Moreover, since the thermal-analysis equipment (claim 8) of this invention limited arrangement of the exoergic section for sample heating only near the sample attaching part or the sample attaching part, the injection power to the exoergic section for sample heating can join a sample effectively. That is, power consumption is made to become small as much as possible in the thin film heater sections other than the thin film supporter of a thin film heater with small heat capacity, or a sample attaching part.

[0112] Moreover, at the time of measurement, at least, since the thermal-analysis equipment (claim 9) of this invention formed thin film covering of a wrap sake, it can do a sample attaching part as [leak / fall / the sample paid to the sample attaching part]. When vibrating especially a sample attaching part, there is a fear of a sample jumping out, and it can be hard to carry out evaporation of a sample to stopping this.

[0113] Moreover, since the thermal-analysis equipment (claim 10) of this invention established the self-excited-vibration means which carries out self-excited vibration combining an excitation means to excite a sample attaching part further at least, an oscillating detection means to detect vibration of a sample attaching part, and an excitation means and an oscillating detection means, it can vibrate a sample. In addition, it is more more efficient it to have been convenient for vibrating a sample to have carried out self-excited vibration of the sample attaching part, and to use resonance for it. For this reason, first, the excitation means to excite and an oscillating detection means to detect vibration are combined, and the self-excited-vibration means which constituted the feedback system using amplifier is given to carrying out self-excited vibration of the sample attaching part.

[0114] Moreover, since an excitation means excites a sample attaching part using periodic expansion contraction of the thin film heater by the alternating current for excitation made to superimpose on the current for sample heating of a thin film heater, the thermal-analysis equipment (claim 11) of this invention ends, even if it does not form the micro heater for excitation anew, and can attain simplification of composition.

[0115] Moreover, the thermal-analysis equipment (claim 12) of this invention is because of an excitation means exciting a sample attaching part using an electrostatic target suction force. between the thin film section which floated in the air which has a sample attaching part as an excitation means when putting in another way, a substrate, or its neighborhood — electrostatic capacity — forming — conductors, such as an electrode of such electrostatic capacity, — the conductor which approached since the electrostatic target suction force committed in between was used — in between, the very big force is acquired

[0116] Moreover, since an oscillating detection means detects vibration using change of a piezoresistance, the thermal-analysis equipment (claim 13) of this invention can detect vibration easily.

[0117] Moreover, since an oscillating detection means detects vibration using change of electrostatic capacity, the thermal-analysis equipment (claim 14) of this invention can detect vibration easily.

[0118] Moreover, since the thermal-analysis equipment (claim 15) of this invention established further a mass measurement means to measure the mass of a sample, or mass change, it can use by measuring that a sample is lost in evaporation of a sample etc. or mass fluctuates according to a chemical reaction also as calorimeter which can also measure change of a heating value.

[0119] Moreover, since the thermal-analysis equipment (claim 16) of this invention prepared further the Peltier element which cools a sample as a cooling means, it can cool a sample and can perform a temperature scan. That is, although it becomes a temperature scanning field beyond a room temperature only by heating, a temperature scan is carried out from the low-temperature section, and a sample can be cooled in order to acquire many information.

[0120] Moreover, since the cooling means is arranged in the place which approached the sample attaching part on the thin film in which the sample attaching part or the sample attaching part is formed, the thermal-analysis equipment (claim 17) of this invention can cool a sample efficiently.

[0121] Moreover, since a cooling means cools the substrate in which the sample attaching part is formed, the thermal-analysis equipment (claim 18) of this invention can use cooling by gas, such as air or heat conduction from a substrate, and the circumference, or radiation.

[0122] Moreover, since the thermal-analysis equipment (claim 19) of this invention established further an amount measurement means of magnetization to measure change of the amount of magnetization of a sample, or the amount of magnetization, it can clarify the heat physical properties of a magnetic-substance sample.

[0123] Moreover, since the thermal-analysis equipment (claim 20) of this invention performs magnetization of a sample using magnets, such as a permanent magnet and an electromagnet, made the magnet a substrate and really form and carried out contiguity arrangement at the sample when putting in another way, in order that the amount measurement means of magnetization might magnetize a sample using the really formed magnet to a substrate, it is magnetizable using a small magnet.

[0124] Moreover, the thermal-analysis equipment (claim 21) of this invention is because of the amount measurement means of magnetization detecting change of the amount of magnetization of a sample, or the amount of magnetization using the really formed magnetic sensing element to a substrate. Since change of the amount of magnetization of a sample or the amount of magnetization was detected by magnetic sensing elements, such as a hall device, MR element, the diode for magnetic detection and a transistor, or the coil type magnetic head, when putting in another way, by making a magnetic sensing element a substrate and really form, and carrying out contiguity arrangement, uniform mass-production-method-izing is possible, and the MAG can be detected to high sensitivity.

[0125] Moreover, the thermal-analysis equipment (claim 22) of this invention is an excitation means to excite a sample attaching part further at least. Since the self-excited-vibration means which carries out self-excited vibration combining an oscillating detection means to detect vibration of a sample attaching part, and an excitation means and an oscillating detection means was established, a sample can be vibrated by the self-excited-vibration means, change of the amount of magnetization of a sample or the amount of magnetization can be detected, the principle of VSM is used, extremely, by the magnetic sensing element which carried out contiguity arrangement, it is small and the magnetic-substance sample of a minute amount can be detected to high sensitivity.

[0126] Moreover, the measurement method of the thermal-analysis equipment of this invention (claim 23), Current is passed at a thin film heater using thermal-analysis equipment according to claim 1. In case a temperature scan is carried out, in order to make the current component for the degree temperature up of fixed speed, or the degree-temperature fall of fixed speed, and the alternating current component for minute temperature changes superimpose, to take out the temperature-change component corresponding to this alternating current component as a signal from a temperature detecting element and to process, Since thermal-analysis equipment according to claim 1 has high-speed responsibility, the current component for the degree temperature up of fixed speed or the degree temperature fall of fixed speed and the alternating current component for minute temperature changes can be made to superimpose. If it puts in another way, the measurement method of the thermal-analysis equipment which can perform a high-speed response with minute power can be off red.

[0127] Moreover, the measurement method of the thermal-analysis equipment of this invention (claim 24), Using thermal-analysis equipment according to claim 2, a standard sample is paid to

at least one sample attaching part among two or more sample attaching parts, a device under test is paid to other sample attaching parts, and since a temperature scan is carried out together and the heat physical properties of this device under test are measured based on the information about the temperature gradient of a standard sample and a device under test, the measurement method of the thermal-analysis equipment which can perform a high-speed response with minute power can be offered.

[0128] Moreover, in the measurement method of thermal-analysis equipment according to claim 9, the measurement method (claim 25) of the thermal-analysis equipment of this invention can heat a standard sample and a device under test at a different thin film heater, can write them to a heating method which abolishes those temperature gradients, and can acquire not only temperature information, such as the melting point of a sample, but information, such as information on heating values, such as the latent heat, and evaporation. In addition, it may be formed in the thin film supporter which became independent although it may be formed in the thin film supporter of one thin film heater and was formed in one substrate with a different thin film heater here. Of course, it may be directly formed in the thin film heater which became independent although formed in one substrate.

[0129] Moreover, the measurement method of the thermal-analysis equipment of this invention (claim 26), Since the same device under test is paid to two or more sample attaching parts, a temperature scan is carried out together using thermal-analysis equipment according to claim 3 and the heat physical properties of this device under test are measured based on the information about the temperature gradient between these same device under tests, the measurement method of the thermal-analysis equipment which can perform a high-speed response with minute power can be offered.

[0130] Moreover, since the measurement method (claim 27) of the thermal-analysis equipment of this invention excites a sample attaching part at least and measures the shift of resonance frequency to mass change for the mass of a sample from the resonance frequency at that time using thermal-analysis equipment according to claim 10 or 15, it can excite a sample attaching part and can measure the shift of resonance frequency to mass change for the mass of a sample from the resonance frequency at that time.

[0131] Although the measurement method (claims 23-27) of the thermal-analysis equipment of this invention pays the same device under test to two or more sample attaching parts and it is made it to carry out a temperature scan together furthermore In not paying a sample, (when a sample attaching part is emptied) Since it is the measurement method of the thermal-analysis equipment which has designed so that a minute temperature gradient may occur in an always different sample attaching part, and measured the heat physical properties of a device under test based on the information about the temperature gradient between these same device under tests, The information about the temperature gradient between the same device under tests in a different sample attaching part becomes equivalent to the difference about temperature being expressed, for example, expressing the differential value about temperature in a fixed-speed temperature scan.

[0132] Furthermore, several Hertz minute alternating current is superimposed on the heating current of a thin film heater using the ability to perform a high-speed response with the minute power. The same thin film heater is approached extremely and a sample attaching part can be formed [that a minute temperature change is brought about and a differential temperature scan can also be performed,]. And the thing for which the distance of a sample attaching part is delicately adjusted from a thin-film heater, and the temperature gradient between those sample attaching parts can be adjusted delicately, Since also paying the same sample to two more sample attaching parts, and measuring these temperature gradients and a sample are vibrated and mass and mass change can also be detected, it comes to be able to perform measurement of the heating value as a calorimeter. Moreover, with conventional thermal-analysis equipment, the measurement method of the very difficult thermal analysis can attain easily — the magnetic thermal property of the matter of a minute amount is also extremely measurable.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

TECHNICAL PROBLEM

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although the miniaturization is attained, since each is the composition of having put in order the heater made independently according to the above-mentioned conventional thermal-analysis equipment, In order heat capacity is large, and the trouble that the quantity of a sample must be made [many] so much by slow response, and the power of a heater are also large and to make it the elevated temperature of hundreds of times The trouble that it was difficult and it was difficult to become so large-sized and to make equivalent the homogeneous problem of temperature and the property of the heater for heating for samples and the heater for heating for the standard substance also had the thermal shield. [0006]—since—[moreover,] that from which the thermocouple and thermopile as a temperature sensor which detect temperature were also made independently too is inserted and is only contacted — from the problem of heat contact, the problem of a size, a wiring space problem, etc. — ***** — not enlarging — it did not obtain but there was a trouble of becoming as a whole very expensive equipment

[0007] Moreover, there were thermal-analysis equipment of the magnetic substance, such as the conventional magnetic balance and VSM, and a trouble that a magnet large-sized since the trouble that equipment is large-sized, and magnetic field strength will become small rapidly if they separate from a magnetic pole, in order to raise detection sensitivity was required.

[0008] Its speed of response is quick while this invention can be extremely measured by the sample of a minute amount by being made in view of the above and being made to heat a sample at the very small heater of heat capacity, and it can heat to an elevated temperature with minute power, and aims at offering the thermal-analysis equipment which can be mass-produced still more uniformly.

[0009] Moreover, this invention is made in view of the above, and it aims at offering the measurement method of the thermal-analysis equipment which can perform a high-speed response with minute power.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

MEANS

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the thermal-analysis equipment concerning a claim 1 in the thermal-analysis equipment which performs a temperature up or the temperature scan made to lower for a sample, and measures the thermal change based on physicochemical change of the aforementioned sample as a function of temperature or time While forming as a thin film heater which a substrate and really forms the exoergic section for sample heating, and has a cavity in the lower part The sample attaching part holding the aforementioned sample and the temperature detecting element which detects the temperature of the aforementioned sample attaching part are really formed in the field close to the aforementioned thin film heater in the thin film supporter which supports the aforementioned thin film heater or the aforementioned thin film heater, and is prepared in it.

[0011] That is, since a thin film heater and its thin film supporter have the cavity in those lower parts, heat capacity is small, since heat conduction becomes small, in a temperature scan, it is few and the high-speed response of power consumption is attained.

[0012] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 2 prepares two or more sample attaching parts and two or more temperature detecting elements which detect the temperature of this sample attaching part, respectively in one thin film supporter containing the aforementioned thin film heater in thermal-analysis equipment according to claim 1. In this case, the thin film supporter itself may serve as a thin film heater, and the thin film heater may be formed in the thin film supporter. Of course, two or more thin film heaters may be formed in one thin film supporter.

[0013] Moreover, in thermal-analysis equipment according to claim 2, the thermal-analysis equipment concerning a claim 3 has adjusted the thermal combination with the aforementioned thin film heater and the aforementioned sample attaching part so that a respectively minute temperature gradient may occur in two or more aforementioned sample attaching parts.

[0014] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 4 makes the aforementioned sample attaching part the hollow which consists of a thin film in thermal-analysis equipment according to claim 1.

[0015] Moreover, in thermal-analysis equipment according to claim 1, the thermal-analysis equipment concerning a claim 5 makes the substrate which has the aforementioned exoergic section single crystal material, and it forms a cover so that the aforementioned exoergic section and the aforementioned sample attaching part may be covered.

[0016] Moreover, in thermal-analysis equipment according to claim 5, the thermal-analysis equipment concerning a claim 6 establishes a hole in the field of the aforementioned cover which hits right above the aforementioned sample attaching part, and it has carried out alignment so that it may be put into a sample through the aforementioned hole.

[0017] Moreover, in thermal-analysis equipment according to claim 6, the thermal-analysis equipment concerning a claim 7 makes the size of the aforementioned hole a predetermined size, and the aforementioned hole is used for it as a measure which specifies the quantity of a sample.

[0018] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 8 limits arrangement of the exoergic section for the aforementioned sample heating only near the aforementioned sample

attaching part or the aforementioned sample attaching part in thermal-analysis equipment according to claim 1.

[0019] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 9 forms thin film covering of a wrap sake for the aforementioned sample attaching part at least in thermal-analysis equipment according to claim 1 at the time of measurement.

[0020] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 10 establishes the self-excited-vibration means which carries out self-excited vibration combining an excitation means to excite the aforementioned sample attaching part further at least, an oscillating detection means to detect vibration of the aforementioned sample attaching part, and the aforementioned excitation means and the aforementioned oscillating detection means in thermal-analysis equipment according to claim 1 or 9.

[0021] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 11 excites the aforementioned sample attaching part in thermal-analysis equipment according to claim 10 using periodic expansion contraction of the aforementioned thin film heater by the alternating current for excitation which the aforementioned excitation means made superimpose on the current for sample heating of the aforementioned thin film heater.

[0022] Moreover, in thermal-analysis equipment according to claim 10, as for the thermal-analysis equipment concerning a claim 12, the aforementioned excitation means excites the aforementioned sample attaching part using an electrostatic target suction force.

[0023] Moreover, in thermal-analysis equipment according to claim 10, as for the thermal-analysis equipment concerning a claim 13, the aforementioned oscillating detection means detects vibration using change of a piezoresistance.

[0024] Moreover, in thermal-analysis equipment according to claim 10, as for the thermal-analysis equipment concerning a claim 14, the aforementioned oscillating detection means detects vibration using change of electrostatic capacity.

[0025] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 15 establishes further a mass measurement means to measure the mass of a sample, or mass change, in thermal-analysis equipment according to claim 1.

[0026] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 16 prepares further the Peltier element which cools a sample as a cooling means in thermal-analysis equipment according to claim 1.

[0027] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 17 is arranged in the place where the aforementioned cooling means approached the aforementioned sample attaching part on the thin film in which the aforementioned sample attaching part or the aforementioned sample attaching part is formed in thermal-analysis equipment according to claim 16.

[0028] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 18 cools the substrate in which the aforementioned sample attaching part is formed for the aforementioned cooling means in thermal-analysis equipment according to claim 16.

[0029] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 19 establishes further an amount measurement means of magnetization to measure change of the amount of magnetization of a sample, or the amount of magnetization, in thermal-analysis equipment according to claim 1.

[0030] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 20 magnetizes a sample in thermal-analysis equipment according to claim 19 using the magnet which the aforementioned amount measurement means of magnetization really formed in the substrate.

[0031] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 21 detects change of the amount of magnetization of a sample, or the amount of magnetization in thermal-analysis equipment according to claim 19 using the magnetic sensing element which the aforementioned amount measurement means of magnetization really formed in the substrate.

[0032] Moreover, the thermal-analysis equipment concerning a claim 22 establishes the self-excited-vibration means which carries out self-excited vibration combining an excitation means to excite the aforementioned sample attaching part further at least, an oscillating detection means to detect vibration of the aforementioned sample attaching part, and the aforementioned excitation means and the aforementioned oscillating detection means in thermal-analysis

equipment according to claim 19.

[0033] Moreover, in case current is passed at the aforementioned thin film heater and a temperature scan is carried out using thermal-analysis equipment according to claim 1, the measurement method of the thermal-analysis equipment concerning a claim 23 makes the current component for the degree temperature up of fixed speed, or the degree temperature fall of fixed speed, and the alternating current component for minute temperature changes superimpose, takes out the temperature-change component corresponding to this alternating current component as a signal from a temperature detecting element, and processes it.

[0034] Moreover, using thermal-analysis equipment according to claim 2, the measurement method of the thermal-analysis equipment concerning a claim 24 pays a standard sample to at least one sample attaching part among two or more aforementioned sample attaching parts, pays a device under test to other sample attaching parts, and a temperature scan is carried out together and it measures the heat physical properties of this device under test based on the information about the temperature gradient of a standard sample and a device under test.

[0035] Moreover, in the measurement method of thermal-analysis equipment according to claim 24, the measurement method of the thermal-analysis equipment concerning a claim 25 heats the aforementioned standard sample and the aforementioned device under test at a different thin film heater, and a heating method which abolishes those temperature gradients is used for it.

[0036] Moreover, using thermal-analysis equipment according to claim 3, the same device under test is paid to two or more aforementioned sample attaching parts, a temperature scan is carried out together, and the measurement method of the thermal-analysis equipment concerning a claim 26 measures the heat physical properties of this device under test based on the information about the temperature gradient between these same device under tests. That is, although the same device under test is paid to two or more sample attaching parts and a temperature scan is carried out together, when not paying a sample, it has designed so that a minute temperature gradient may occur in an always different sample attaching part (when a sample attaching part is emptied), and is the measurement method of the thermal-analysis equipment which measured the heat physical properties of a device under test based on the information about the temperature gradient between these same device under tests.

[0037] Moreover, using thermal-analysis equipment according to claim 10 or 15, the measurement method of the thermal-analysis equipment concerning a claim 27 excites a sample attaching part at least, and measures the shift of resonance frequency to mass change for the mass of a sample from the resonance frequency at that time.

[0038]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the thermal-analysis equipment of this invention and the gestalt of operation of the measurement method are explained in detail with reference to a drawing.

[0039] Drawing 1 shows the overall block block diagram of the thermal-analysis equipment of this invention. Thermal-analysis equipment is divided roughly and shell composition is carried out with the sample heat chamber 1000, the temperature detector 2000, temperature and a time-control circuit 3000, and a display circuit 4000.

[0040] The exoergic section really formed in the substrate at the sample heat chamber 1000

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damage caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the overall block block diagram of the thermal-analysis equipment of this invention.

[Drawing 2] It is the outline perspective diagram of the gestalt of the 1 operation of a substrate which prepared the sample heat chamber of the thermal-analysis equipment of this invention etc.

[Drawing 3] It is a cross section in X-X of the outline perspective diagram of drawing 2.

[Drawing 4] It is the cross section of the gestalt of the 1 operation of everything but a substrate which prepared the sample heating unit of the thermal-analysis equipment of this invention etc.

[Drawing 5] It is the cross section of the gestalt of 1 operation of the structure of the thermal-analysis section main part of the thermal-analysis equipment of this invention.

[Drawing 6] It is the outline perspective diagram of the gestalt of the 1 operation of a substrate which prepared the sample heat chamber of the thermal-analysis equipment of this invention etc.

[Drawing 7] It is a cross section in alignment with Y-Y in the substrate 1 which prepared the sample heat chamber of the gestalt of operation of drawing 6 etc.

[Drawing 8] It is the gestalt of the operation of everything but a substrate 1 which prepared the sample heat chamber of the thermal-analysis equipment of this invention etc.

[Drawing 9] It is a cross section in alignment with Z-Z in the substrate 1 which prepared the sample heat chamber of the gestalt of operation of drawing 8 etc.

[Drawing 10] It is the graph which showed the time t at the time of carrying out a temperature scan at a fixed speed to the time of the sample heat chamber of the thermal-analysis equipment of this invention, and the relation with temperature T.

[Drawing 11] It is the graph which showed the time t at the time of making minute alternating current superimpose on a temperature scan at a fixed speed, and giving the temperature change of an alternating current to it to the time of the sample heat chamber of the thermal-analysis equipment of this invention at a sample attaching part, and the relation with temperature T.

[Drawing 12] It is the schematic diagram of the gestalt of the 1 operation at the time of making electrostatic capacity into an excitation means so that the sample attaching part currently formed in the cantilever type thin film heater of the thermal-analysis equipment of this invention can vibrate.

[Drawing 13] It is a cross-section schematic diagram in P-P of the gestalt of operation shown in drawing 12 of the thermal-analysis main part of the thermal-analysis equipment of this invention:

[Drawing 14] It is the schematic diagram of the gestalt of the 1 operation at the time of making the thermal-analysis main part of the thermal-analysis equipment of this invention into structure suitable in order to investigate the magnetic property of a sample.

[Drawing 15] It is the schematic diagram of the gestalt of the 1 operation in the case of having the electrostatic-capacity type excitation means of the oscillating section which has a cantilever type sample attaching part among the thermal-analysis main parts of the thermal-analysis equipment of this invention, and an oscillating detection means by the piezoresistive element.

[Drawing 16] It is the cross-section schematic diagram of the gestalt of the 1 operation when carrying out the thin film supporter of the thermal-analysis main part of the thermal-analysis equipment of this invention by the diaphragm type or the bridging structured type, and using electrostatic capacity also [means / oscillating detection / an excitation means and].

[Drawing 17] As cooling is also possible besides heating of the sample attaching part of the thermal-analysis main part of the thermal-analysis equipment of this invention, it is a cross-section schematic diagram near the thin film heater at the time of forming the Peltier element of a thin film.

[Drawing 18] In the thermal-analysis main part of the thermal-analysis equipment of this invention, in order to measure the temperature dependence of the magnetic property of the case where the Peltier element is attached in a substrate, and a sample, it is the cross-section schematic diagram of the gestalt of the 1 operation at the time of making it suitable structure.

[Description of Notations]

1000 Sample Heat Chamber

2000 Temperature Detector

3000 Temperature and Time-Control Circuit

4000 Display Circuit

1 Substrate

2, 2A, 2B, 2R, 2L Thin film heater

3, 3A, 3B Sample attaching part

4,104 Cavity

5, 5A, 5B Temperature detecting element

6 Thin Film Supporter

10 Impurity Diffusion Layer

11,111,311A, 311B Electrode for electrostatic capacity

11A, 111A, 310,310A, 310B Wiring

12A, 12B, 12C, 12D Electrode for thin film heaters

13A-13D, 112,312A, 312B Terminal

15A, 15B, 16A, 16B Thermocouple

25, 25A, 26A, 25B, 26B Electrode for thermocouples

30A, 30B, 30C, 31A, 32A, 31B, 32B Hole

35A-35D Short circuit film

50 51,150,151,250,251 Electric insulation thin film

60A-60D V type slot

100,200 Cover

101,201,301 Substrate

130,130A, 130B Hole

131A-131D Breakthrough

160A, 160B Thin film covering

163A, 163B Hollow of thin film covering

170,170A, 170B Thin film spring

400 Magnet

401A, 401B Magnetic-substance thin film core

500,500A, 500B Magnetic sensing element

501A-501D, 701A, 701B Wiring

700R, 700L Piezoresistive element

702,702R, 702L Electrode for piezoresistive elements

800 Peltier Element

800A, 800B Thermoelectricity nature material thin film

801A, 801B Terminal

[Translation done.]

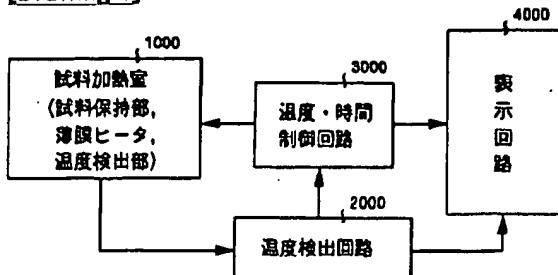
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

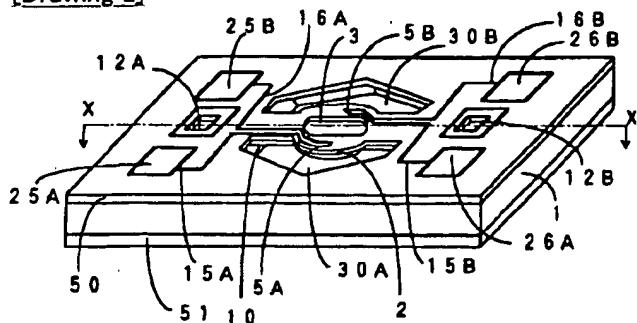
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

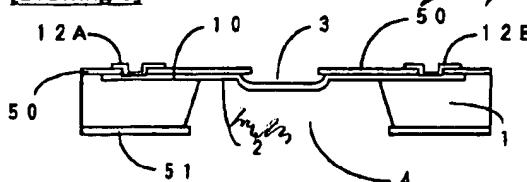
[Drawing 1]



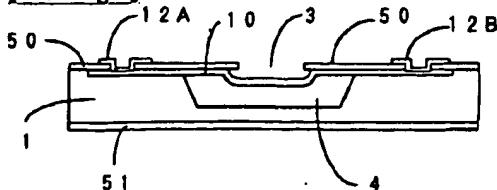
[Drawing 2]



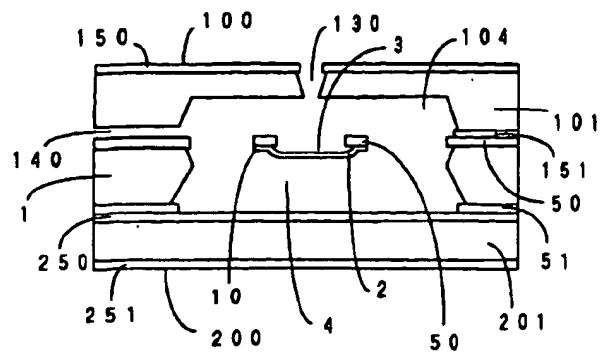
[Drawing 3]



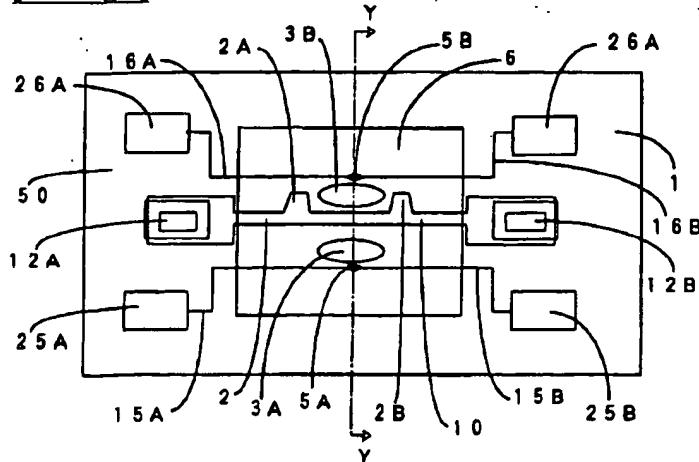
[Drawing 4]



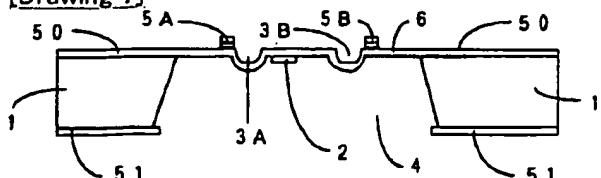
[Drawing 5]



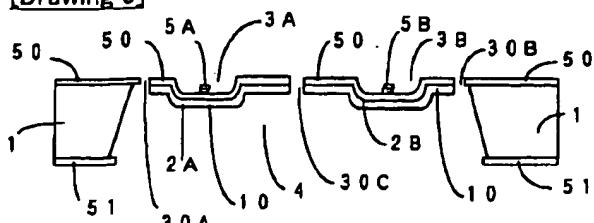
[Drawing 6]



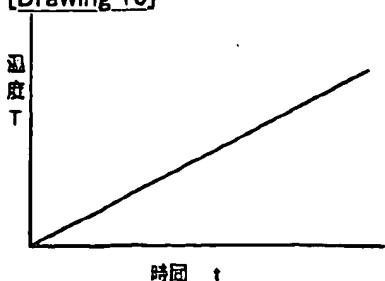
[Drawing 7]



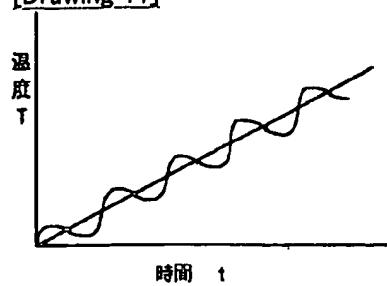
[Drawing 9]



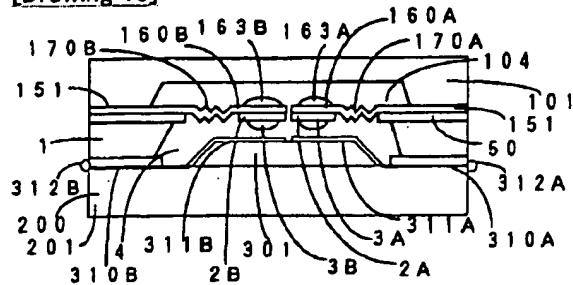
[Drawing 10]



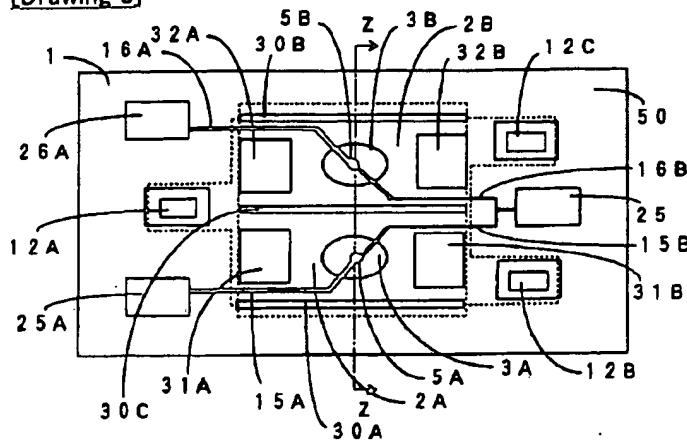
[Drawing 11]



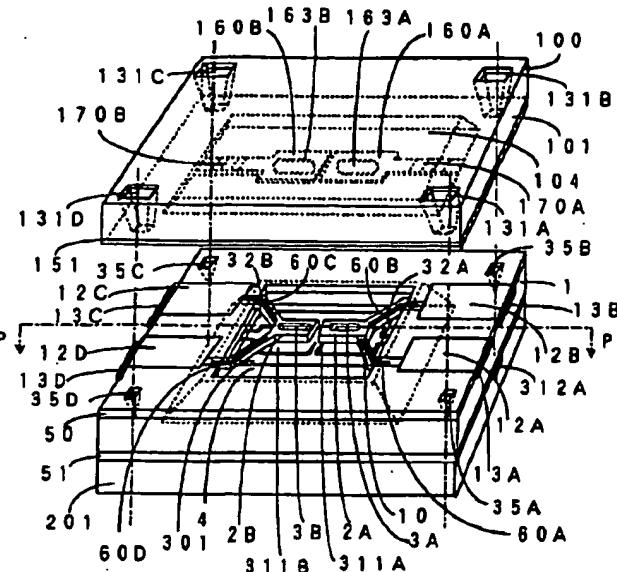
[Drawing 13]



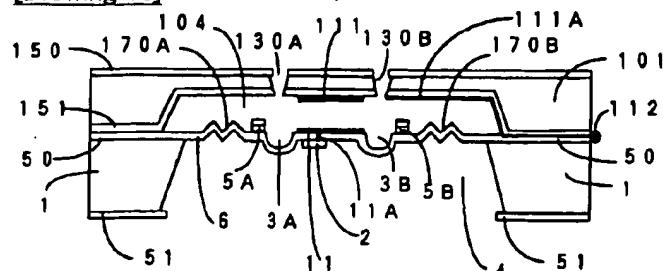
[Drawing 8]



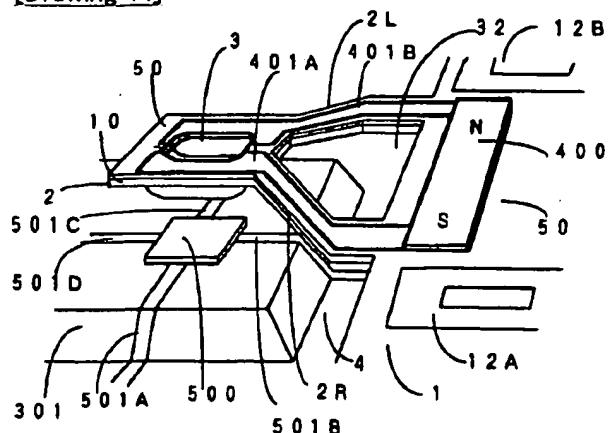
[Drawing 12]



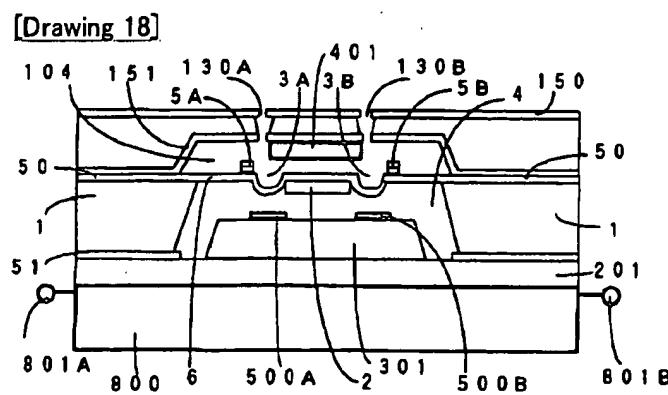
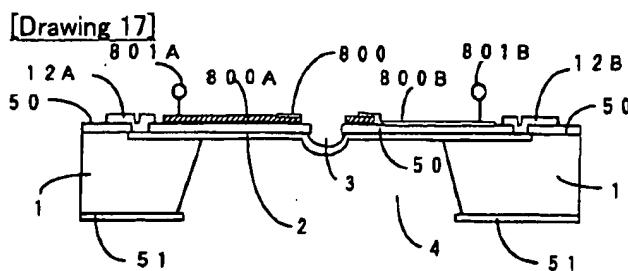
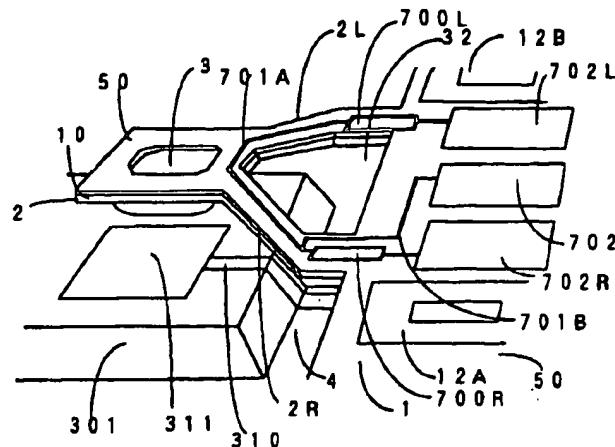
[Drawing 16]



[Drawing 14]



[Drawing 15]



[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION or AMENDMENT

[Official Gazette Type] Printing of the amendment by the convention of 2 of Article 17 of patent law.

[Section partition] The 1st partition of the 6th section.

[Date of issue] December 26, Heisei 13 (2001. 12.26)

[Publication No.] JP,10-260147,A.

[Date of Publication] September 29, Heisei 10 (1998. 9.29)

[**** format] Open patent official report 10-2602.

[Filing Number] Japanese Patent Application No. 9-34077.

[The 7th edition of International Patent Classification]

G01N 25/00
5/04
25/20

27/72
G01R 33/12

[FI]

G01N 25/00 K
5/04 C
25/20 A
F
27/72
G01R 33/12 Z

[Procedure revision]

[Filing Date] June 20, Heisei 13 (2001. 6.20)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification.

[Item(s) to be Amended] 0001.

[Method of Amendment] Change.

[Proposed Amendment]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the thermal-analysis equipment with which information accompanying the melting point of a slight quantity of the matter, transition temperature, mass change, the boiling point, the specific heat, the kind of quality of an inclusion and its quantity, and a chemical reaction, such as thermal change and mass change, is extremely acquired by the detail, and its measurement method more about the thermal-analysis equipment and its measurement method for investigating the physical and chemical state about the heat of the matter.

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification.

[Item(s) to be Amended] 0083.

[Method of Amendment] Change.

[Proposed Amendment]

[0083] Drawing 13 shows the cross section in P-P of the form of this operation shown in drawing 12 of the thermal-analysis section main part of the thermal-analysis equipment of this invention.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification.

[Item(s) to be Amended] 0084.

[Method of Amendment] Change.

[Proposed Amendment]

[0084] Drawing 14 is what emphasized and drew the portion which established a measurement means to measure change of the amount of magnetization in the transition point etc. at the time of the amount of magnetization of a magnetic-substance sample, or a temperature scan in order to investigate the magnetic property of a sample among the thermal-analysis section main parts of the thermal-analysis equipment of this invention, takes up the same structure as the form of this operation shown in drawing 12, and shows the schematic diagram. In addition, the temperature detection means, the self-excited-vibration means, etc. are omitted in order to avoid complicatedness.

[Procedure amendment 4]

[Document to be Amended] Specification.

[Item(s) to be Amended] 0086.

[Method of Amendment] Change.

[Proposed Amendment]

[0086] Under the present circumstances, it is since it can be magnetized efficiently and a magnetic circuit will be well formed, if the magnetic-substance thin film cores 401A and 401B are made to extend even inside the hollow of the sample attaching part 3. For example, even when a magnetic-substance sample reaches the Curie point and becomes paramagnetic material, it generates between two magnetic-substance thin film core 401A in the hollow of the sample attaching part 3, and 401B, and a magnetic pole can detect the MAG with sufficient sensitivity by the hall device as a magnetic sensing element 500 prepared in the lower part. It is made to also pull out the wiring 501A, 501B, 501C, and 501D from the hall device as a magnetic sensing element 500 to the exterior of a chip through the plane of composition of a substrate as mentioned above. In addition, in order to excite the sample attaching part 3, around the magnetic sensing element 500, the electrode for electrostatic capacity may be arranged, it can also excite like ****, and the excitation based on the expansion and contraction by periodic heating of the arm of the thin film heaters 2R and 2L is sufficient.

[Procedure amendment 5]

[Document to be Amended] Specification.

[Item(s) to be Amended] 0088.

[Method of Amendment] Change.

[Proposed Amendment]

[0088] Drawing 15 is what emphasized and expressed the excitation means and oscillating detection means of the oscillating section which have the cantilever type sample attaching part 3 among the thermal-analysis section main parts of the thermal-analysis equipment of this invention. It is a schematic diagram when [which carried out with the electrostatic suction force of the alternating voltage which added excitation between the impurity diffusion layers 10 used as the electrode 311 for electrostatic capacity formed on the substrate 301 the front face of whose is electric insulation at least, and the thin film heater 2, and formed oscillating detection on the arm of the thin film heaters 2R and 2L at the electric insulation thin film 50] the p type piezoresistive elements 700R and 700L of contest polysilicon are made to perform, for example. Here, many meanses other than an excitation means and an oscillating detection means are omitted, and it has drawn.

[Procedure amendment 6]

[Document to be Amended] Specification.

[Item(s) to be Amended] 0090.

[Method of Amendment] Change.

[Proposed Amendment]

[0090] Drawing 16 shows the cross-section schematic diagram of the form of the 1 operation when carrying out the thin film supporter 6 of the thermal-analysis section main part of the thermal-analysis equipment of this invention by the diaphragm type or the bridging-structured type. It is the case where it is made easy to vibrate the thin film supporter 6 with the sample attaching parts 3A and 3B which gave two holes 130A and 130B established in the substrate 201 of the cover 200 corresponding to two sample attaching parts 3A and 3B and them, and were shown with the form of operation of drawing 7.

[Procedure amendment 7]

[Document to be Amended] Specification.

[Item(s) to be Amended] 0092.

[Method of Amendment] Change.

[Proposed Amendment]

[0092] Moreover, in order to make it the excitation means using the electrostatic target suction force of electrostatic capacity, the electrode 111 formed in the bottom of the cavity 104 established in the substrate 201 of a cover 200 and the electrode 11 which counters among the sample attaching parts 3A and 3B of the thin film supporter 6 are formed. From the electrode 111, it is pulled out by the chip exterior through wiring 111A, connects with the terminal 112, and connects with the thin film heater 2 through wiring 11A from the electrode 11.

[Procedure amendment 8]

[Document to be Amended] Specification.

[Item(s) to be Amended] 0093.

[Method of Amendment] Change.

[Proposed Amendment]

[0093] It is the cross-section schematic diagram of thin film heater 2 near at the time of forming the thin film Peltier element 800, and other various meanses are omitted so that cooling can also do drawing 17 besides heating of the sample attaching part 3 of the thermal-analysis section main part of the thermal-analysis equipment of this invention.

[Procedure amendment 9]

[Document to be Amended] Specification.

[Item(s) to be Amended] 0095.

[Method of Amendment] Change.

[Proposed Amendment]

[0095] Especially drawing 18 shows the cross-section schematic diagram of the gestalt of the 1 operation at the time of making it suitable structure, in order to measure the temperature dependence of the magnetic property of the case where the Peltier element 800 is attached in cooling a sample among the thermal-analysis section main parts of the thermal-analysis equipment of this invention at a substrate 201, and a sample. It is better for heat conduction to use metals, such as good copper, as a substrate 201. This substrate 201 and the Peltier element 800 are joined thermally. The Peltier element 800 passes a direct current through the terminals 801A and 801B, and is controlled to become desired temperature by the temperature-control circuit prepared outside.

[Procedure amendment 10]

[Document to be Amended] Specification.

[Item(s) to be Amended] Easy explanation of a drawing.

[Method of Amendment] Change.

[Proposed Amendment]

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the overall block block diagram of the thermal-analysis equipment of this invention.

- [Drawing 2] It is the outline perspective diagram of the gestalt of the 1 operation of a substrate which prepared the sample heat chamber of the thermal-analysis equipment of this invention etc.
- [Drawing 3] It is a cross section in X-X of the outline perspective diagram of drawing 2.
- [Drawing 4] It is the cross section of the gestalt of the 1 operation of everything but a substrate which prepared the sample heat chamber of the thermal-analysis equipment of this invention etc.
- [Drawing 5] It is the cross section of the gestalt of 1 operation of the structure of the thermal-analysis section main part of the thermal-analysis equipment of this invention.
- [Drawing 6] It is the outline perspective diagram of the gestalt of the 1 operation of a substrate which prepared the sample heat chamber of the thermal-analysis equipment of this invention etc.
- [Drawing 7] It is a cross section in alignment with Y-Y in the substrate 1 which prepared the sample heat chamber of the gestalt of operation of drawing 6 etc.
- [Drawing 8] It is the gestalt of the operation of everything but a substrate 1 which prepared the sample heat chamber of the thermal-analysis equipment of this invention etc.
- [Drawing 9] It is a cross section in alignment with Z-Z in the substrate 1 which prepared the sample heat chamber of the gestalt of operation of drawing 8 etc.
- [Drawing 10] It is the graph which showed the time t at the time of carrying out a temperature scan at a fixed speed to the time of the sample heat chamber of the thermal-analysis equipment of this invention, and the relation with temperature T .
- [Drawing 11] It is the graph which showed the time t at the time of making minute alternating current superimpose on a temperature scan at a fixed speed, and giving the temperature change of an alternating current to it to the time of the sample heat chamber of the thermal-analysis equipment of this invention at a sample attaching part, and the relation with temperature T .
- [Drawing 12] It is the schematic diagram of the gestalt of the 1 operation at the time of making electrostatic capacity into an excitation means so that the sample attaching part currently formed in the cantilever type thin film heater of the thermal-analysis equipment of this invention can vibrate.
- [Drawing 13] It is a cross-section schematic diagram in P-P of the gestalt of operation shown in drawing 12 of the thermal-analysis section main part of the thermal-analysis equipment of this invention.
- [Drawing 14] It is the schematic diagram of the gestalt of the 1 operation at the time of making the thermal-analysis section main part of the thermal-analysis equipment of this invention into structure suitable in order to investigate the magnetic property of a sample.
- [Drawing 15] It is the schematic diagram of the gestalt of the 1 operation in the case of having the electrostatic-capacity type excitation means of the oscillating section which has a cantilever type sample attaching part among the thermal-analysis section main parts of the thermal-analysis equipment of this invention, and an oscillating detection means by the piezoresistive element.
- [Drawing 16] It is the cross-section schematic diagram of the gestalt of the 1 operation when carrying out the thin film supporter of the thermal-analysis section main part of the thermal-analysis equipment of this invention by the diaphragm type or the bridging structured type, and using electrostatic capacity also [means / oscillating detection / an excitation means and].
- [Drawing 17] As cooling is also possible besides heating of the sample attaching part of the thermal-analysis section main part of the thermal-analysis equipment of this invention, it is a cross-section schematic diagram near the thin film heater at the time of forming the Peltier element of a thin film.
- [Drawing 18] In the thermal-analysis section main part of the thermal-analysis equipment of this invention, in order to measure the temperature dependence of the magnetic property of the case where the Peltier element is attached in a substrate, and a sample, it is the cross-section schematic diagram of the form of the 1 operation at the time of making it suitable structure.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(II)特許出願公開番号

特開平10-260147

(43)公開日 平成10年(1998)9月29日

(51)Int.Cl.*

G 0 1 N 25/00
6/04
25/20

識別記号

F 1

G 0 1 N 25/00
5/04
25/20

K
C
A
F

27/72

27/72

審査請求 未請求 請求項の数27 OL (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-34077

(22)出願日

平成9年(1997)2月18日

(31)優先権主張番号 特願平9-7070

(32)優先日 平9(1997)1月17日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(71)出願人 391025741

木村 光照

宮城県宮城郡七ヶ浜町汐見台3丁目2番地
の56

(72)発明者 木村 光照

宮城県宮城郡七ヶ浜町汐見台3丁目2番地
の56

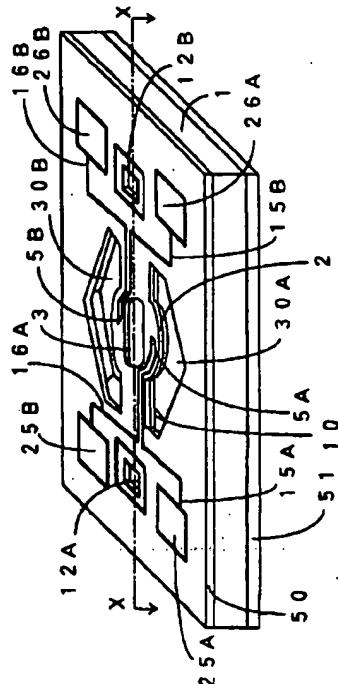
(74)代理人 弁理士 酒井 宏明

(54)【発明の名称】 熱分析装置およびその計測方法

(57)【要約】

【課題】 試料の加熱を熱容量の極めて小さなヒータで行うようにすることにより、極めて微量の試料で測定が行えると共に、応答速度が速く、微小電力で高温まで加熱でき、さらに画一的に大量生産できる熱分析装置を提供すること。また、微小電力で高速応答ができる熱分析装置の計測方法を提供すること。

【解決手段】 試料加熱用の発熱部を基板と一体形成して下部に空洞を有する薄膜ヒータとして形成すると共に、薄膜ヒータまたは薄膜ヒータを支持する薄膜支持部内の薄膜ヒータに近接した領域に、試料を保持する試料保持部3と試料保持部3の温度を検出する温度検出部(5, 5A, 5B)とを一体形成して設けてある。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 試料を昇温または降温させる温度走査を行い、前記試料の物理化学的変化に基づく熟的変化を温度または時間の関数として計測する熱分析装置において、

試料加熱用の発熱部を基板と一体形成して下部に空洞を有する薄膜ヒータとして形成すると共に、前記薄膜ヒータまたは前記薄膜ヒータを支持する薄膜支持部内の前記薄膜ヒータに近接した領域に、前記試料を保持する試料保持部と前記試料保持部の温度を検出する温度検出部とを一体形成して設けたことを特徴とする熱分析装置。

【請求項2】 前記薄膜ヒータを含む1個の薄膜支持部に、複数の試料保持部と該試料保持部の温度をそれぞれ検出する複数の温度検出部とを設けたことを特徴とする請求項1に記載の熱分析装置。

【請求項3】 前記複数の試料保持部にそれぞれ微小な温度差が発生するように、前記薄膜ヒータと前記試料保持部との熱的結合を調整してあることを特徴とする請求項2に記載の熱分析装置。

【請求項4】 前記試料保持部を薄膜からなる瘤みとしたことを特徴とする請求項1に記載の熱分析装置。

【請求項5】 前記発熱部を有する基板を単結晶材料とし、前記発熱部と前記試料保持部とを覆うように覆いを設けたことを特徴とする請求項1に記載の熱分析装置。

【請求項6】 前記試料保持部の真上に当たる前記覆いの領域に穴を設け、前記穴を通して試料が入れられるように位置合わせをしてあることを特徴とする請求項5に記載の熱分析装置。

【請求項7】 前記穴の寸法を所定の大きさにし、前記穴を試料の分量を規定する升として用いることを特徴とする請求項6に記載の熱分析装置。

【請求項8】 前記試料加熱用の発熱部の配置を、前記試料保持部または前記試料保持部の近傍のみに限定したことを特徴とする請求項1記載の熱分析装置。

【請求項9】 計測時において、少なくとも前記試料保持部を覆うための薄膜カバーを設けたことを特徴とする請求項1記載の熱分析装置。

【請求項10】 さらに、少なくとも前記試料保持部を励振させる励振手段と、前記試料保持部の振動を検出する振動検出手段と、前記励振手段と前記振動検出手段とを組み合わせて自励振動させる自励振動手段と、を設けたことを特徴とする請求項1または9記載の熱分析装置。

【請求項11】 前記励振手段は、前記薄膜ヒータの試料加熱用電流に重複させた励振用交流電流による前記薄膜ヒータの周期的な膨張収縮を利用して前記試料保持部を励振させること特徴とする請求項10記載の熱分析装置。

【請求項12】 前記励振手段は、静電的吸引力を利用して前記試料保持部を励振させること特徴とする請求項

10記載の熱分析装置。

【請求項13】 前記振動検出手段は、ピエゾ抵抗の変化を利用して振動を検出すること特徴とする請求項10記載の熱分析装置。

【請求項14】 前記振動検出手段は、静電容量の変化を利用して振動を検出すること特徴とする請求項10記載の熱分析装置。

【請求項15】 さらに、試料の質量または質量変化を計測する質量計測手段を設けたことを特徴とする請求項1記載の熱分析装置。

【請求項16】 さらに、試料を冷却するベルチエ素子を冷却手段として設けたことを特徴とする請求項1記載の熱分析装置。

【請求項17】 前記冷却手段は、前記試料保持部または前記試料保持部の形成してある薄膜上で前記試料保持部に近接した場所に配設されていることを特徴とする請求項16記載の熱分析装置。

【請求項18】 前記冷却手段は、前記試料保持部が形成されている基板を冷却することを特徴とする請求項16記載の熱分析装置。

【請求項19】 さらに、試料の磁化量または磁化量の変化を計測する磁化量計測手段を設けたことを特徴とする請求項1記載の熱分析装置。

【請求項20】 前記磁化量計測手段は、基板に一体形成した磁石を用いて試料の磁化を行うことを特徴とする請求項19記載の熱分析装置。

【請求項21】 前記磁化量計測手段は、基板に一体形成した磁気検出素子を用いて試料の磁化量または磁化量の変化を検出するようにしたことを特徴とする請求項19記載の熱分析装置。

【請求項22】 さらに、少なくとも前記試料保持部を励振させる励振手段と、前記試料保持部の振動を検出する振動検出手段と、前記励振手段と前記振動検出手段とを組み合わせて自励振動させる自励振動手段と、を設けたことを特徴とする請求項19記載の熱分析装置。

【請求項23】 請求項1記載の熱分析装置を用いて、前記薄膜ヒータに電流を流して温度走査させる際、定速度昇温または定速度降温用の電流成分と微小温度変化用の交流電流成分とを重複させ、該交流電流成分に対応する温度変化成分を温度検出部からの信号として取り出し、処理することを特徴とする熱分析装置の計測方法。

【請求項24】 請求項2記載の熱分析装置を用いて、前記複数の試料保持部のうち少なくとも1個の試料保持部に標準試料を入れ、他の試料保持部には被測定試料を入れて、一緒に温度走査させて標準試料と被測定試料との温度差に関する情報を基づいて該被測定試料の熱物性を計測することを特徴とする熱分析装置の計測方法。

【請求項25】 前記標準試料と前記被測定試料とを異なる薄膜ヒータで加熱し、それらの温度差を無くすような加熱方式を用いたことを特徴とする請求項24に記載

の熱分析装置の計測方法。

【請求項26】 請求項3記載の熱分析装置を用いて、前記複数の試料保持部に同一の被測定試料を入れて、一緒に温度走査させて、これらの同一の被測定試料間の温度差に関する情報に基づいて該被測定試料の熱物性を計測することを特徴とする熱分析装置の計測方法。

【請求項27】 請求項10または15記載の熱分析装置を用いて、少なくとも試料保持部を励振させて、その時の共振周波数から試料の質量を、共振周波数のシフトから質量変化を計測することを特徴とする熱分析装置の計測方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、物質の熱に関する物理的、化学的状態を調べるための熱分析装置およびその測定方法に関し、より詳細には、極めて微量の物質の融点、転移温度、質量変化、沸点、比熱、含有物質の種類やその分量、化学反応に伴う熱的変化や質量変化などの情報が得られる熱分析装置およびその計測方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来の熱分析装置として、例えば、示差熱分析装置や、補償方式の示差走査熱量計(DSC)がある。示差熱分析装置は、熱分析の対象となる物質および基準物質を試料として、調節された速度で加熱または冷却する環境中で等しい温度条件におき、これら2つの試料の間の温度差を時間または温度に対して測定・記録するようにした装置である。

【0003】 また、補償方式の示差走査熱量計(DSC)は、試料と標準物質との温度差を補償回路のヒータで打ち消し、その補償量(エネルギー供給速度の差)を記録するようにしたものである。

【0004】 さらに、従来の熱分析装置として、磁気天秤を用いて、磁性体の温度走査時にキュリー温度などの転移温度に基づく磁化の変化を、不均一磁場中の力の変化を天秤で検出する装置や、振動試料型磁力計(VSM)のように、磁石で磁化させた試料を低周波で振動させて、その空間変化に基づく磁界の変化をコイルなどの磁気センサで検出して、温度走査時にキュリー温度などの転移温度における磁化の変化を検出する装置がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来の熱分析装置によれば、それぞれは小型化が図られているものの独立に作られたヒータを並べた構成であるため、熱容量が大きく、緩慢な応答でそれだけ試料の分量を多くせざるを得ないという問題点や、ヒータの電力も大きく数百度の高温にするには、その熱遮蔽が困難で、それだけ大型になり、温度の均一性の問題や、試料用の加熱用ヒータと標準物質用の加熱用ヒータの特性を同等にするのが困難であるという問題点もあった。

【0006】 また、温度を検出する温度センサとしての熱電対やサーモパイルも、やはり独立に作られたものを挿入して接触させているだけであるため、熱接触の問題や、寸法の問題、配線スペース問題等から、どうしても大型化せざるを得ず、全体として非常に高価な装置となるという問題点があった。

【0007】 また、従来の磁気天秤やVSMなどの磁性体の熱分析装置も、装置が大型であるという問題点や、磁界の強さは磁極から離れると急激に小さくなるので、検出感度を上げるために大型の磁石が必要であるという問題点もあった。

【0008】 本発明は上記に鑑みてなされたものであつて、試料の加熱を熱容量の極めて小さなヒータで行うようにすることにより、極めて微量の試料で測定が行えると共に、応答速度が速く、微小電力で高温まで加熱でき、さらに画一的に大量生産できる熱分析装置を提供することを目的とする。

【0009】 また、本発明は上記に鑑みてなされたものであつて、微小電力で高速応答ができる熱分析装置の計測方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記の目的を達成するために、請求項1に係る熱分析装置は、試料を昇温または降温させる温度走査を行い、前記試料の物理化学的変化に基づく熱的変化を温度または時間の関数として計測する熱分析装置において、試料加熱用の発熱部を基板と一体形成して下部に空洞を有する薄膜ヒータとして形成すると共に、前記薄膜ヒータまたは前記薄膜ヒータを支持する薄膜支持部内の前記薄膜ヒータに近接した領域に、前記試料を保持する試料保持部と前記試料保持部の温度を検出する温度検出部とを一体形成して設けたものである。

【0011】 すなわち、薄膜ヒータやその薄膜支持部は、それらの下部に空洞を有しているので、熱容量が小さく、熱伝導が小さくなるから、温度走査においては消費電力が少なく高速応答が可能となる。

【0012】 また、請求項2に係る熱分析装置は、請求項1記載の熱分析装置において、前記薄膜ヒータを含む1個の薄膜支持部に、複数の試料保持部と該試料保持部の温度をそれぞれ検出する複数の温度検出部とを設けたものである。この場合、薄膜支持部自体が薄膜ヒータとなっていてもよく、薄膜支持部内に薄膜ヒータが形成されていても良い。もちろん、1個の薄膜支持部内に複数の薄膜ヒータが設けられても良い。

【0013】 また、請求項3に係る熱分析装置は、請求項2記載の熱分析装置において、前記複数の試料保持部にそれぞれ微小な温度差が発生するように、前記薄膜ヒータと前記試料保持部との熱的結合を調整してあるものである。

【0014】 また、請求項4に係る熱分析装置は、請求

項1記載の熱分析装置において、前記試料保持部を薄膜からなる覆みとしたものである。

【0015】また、請求項5に係る熱分析装置は、請求項1記載の熱分析装置において、前記発熱部を有する基板を単結晶材料とし、前記発熱部と前記試料保持部とを覆うように覆いを設けたものである。

【0016】また、請求項6に係る熱分析装置は、請求項5記載の熱分析装置において、前記試料保持部の真上に当たる前記覆いの領域に穴を設け、前記穴を通して試料が入れられるように位置合わせをしてあるものである。

【0017】また、請求項7に係る熱分析装置は、請求項6に記載の熱分析装置において、前記穴の寸法を所定の大きさにし、前記穴を試料の分量を規定する升として用いるものである。

【0018】また、請求項8に係る熱分析装置は、請求項1記載の熱分析装置において、前記試料加熱用の発熱部の配置を、前記試料保持部または前記試料保持部の近傍のみに限定したものである。

【0019】また、請求項9に係る熱分析装置は、請求項1記載の熱分析装置において、計測時において、少なくとも前記試料保持部を覆うための薄膜カバーを設けたものである。

【0020】また、請求項10に係る熱分析装置は、請求項1または9記載の熱分析装置において、さらに、少なくとも前記試料保持部を励振させる励振手段と、前記試料保持部の振動を検出する振動検出手段と、前記励振手段と前記振動検出手段とを組み合わせて自励振動させる自励振動手段と、を設けたものである。

【0021】また、請求項11に係る熱分析装置は、請求項10記載の熱分析装置において、前記励振手段が、前記薄膜ヒータの試料加熱用電流に重疊させた励振用交流電流による前記薄膜ヒータの周期的な膨張収縮を利用して前記試料保持部を励振させるものである。

【0022】また、請求項12に係る熱分析装置は、請求項10記載の熱分析装置において、前記励振手段が、静電的吸引力を利用して前記試料保持部を励振させるものである。

【0023】また、請求項13に係る熱分析装置は、請求項10記載の熱分析装置において、前記振動検出手段が、ピエゾ抵抗の変化を利用して振動を検出するものである。

【0024】また、請求項14に係る熱分析装置は、請求項10記載の熱分析装置において、前記振動検出手段が、静電容量の変化を利用して振動を検出するものである。

【0025】また、請求項15に係る熱分析装置は、請求項1記載の熱分析装置において、さらに、試料の質量または質量変化を計測する質量計測手段を設けたものである。

【0026】また、請求項16に係る熱分析装置は、請求項1記載の熱分析装置において、さらに、試料を冷却するペルチェ素子を冷却手段として設けたものである。

【0027】また、請求項17に係る熱分析装置は、請求項16記載の熱分析装置において、前記冷却手段が、前記試料保持部または前記試料保持部の形成してある薄膜上で前記試料保持部に近接した場所に配設されているものである。

【0028】また、請求項18に係る熱分析装置は、請求項16記載の熱分析装置において、前記冷却手段が、前記試料保持部が形成されている基板を冷却するものである。

【0029】また、請求項19に係る熱分析装置は、請求項1記載の熱分析装置において、さらに、試料の磁化量または磁化量の変化を計測する磁化量計測手段を設けたものである。

【0030】また、請求項20に係る熱分析装置は、請求項19記載の熱分析装置において、前記磁化量計測手段が、基板に一体形成した磁石を用いて試料の磁化を行うものである。

【0031】また、請求項21に係る熱分析装置は、請求項19記載の熱分析装置において、前記磁化量計測手段が、基板に一体形成した磁気検出素子を用いて試料の磁化量または磁化量の変化を検出するものである。

【0032】また、請求項22に係る熱分析装置は、請求項19記載の熱分析装置において、さらに、少なくとも前記試料保持部を励振させる励振手段と、前記試料保持部の振動を検出する振動検出手段と、前記励振手段と前記振動検出手段とを組み合わせて自励振動させる自励振動手段と、を設けたものである。

【0033】また、請求項23に係る熱分析装置の計測方法は、請求項1記載の熱分析装置を用いて、前記薄膜ヒータに電流を流して温度走査させる際、定速度昇温または定速度降温用の電流成分と微小温度変化用の交流電流成分とを重疊させ、該交流電流成分に対応する温度変化成分を温度検出部からの信号として取り出し、処理するものである。

【0034】また、請求項24に係る熱分析装置の計測方法は、請求項2記載の熱分析装置を用いて、前記複数の試料保持部のうち少なくとも1個の試料保持部に標準試料を入れ、他の試料保持部には被測定試料を入れて、一緒に温度走査させて標準試料と被測定試料との温度差に関する情報を基づいて該被測定試料の熱物性を計測するものである。

【0035】また、請求項25に係る熱分析装置の計測方法は、請求項24に記載の熱分析装置の計測方法において、前記標準試料と前記被測定試料とを異なる薄膜ヒータで加熱し、それらの温度差を無くすような加熱方式を用いたものである。

【0036】また、請求項26に係る熱分析装置の計測

方法は、請求項3記載の熱分析装置を用いて、前記複数の試料保持部に同一の被測定試料を入れて、一緒に温度走査させて、これらの同一の被測定試料間の温度差に関する情報に基づいて該被測定試料の熱物性を計測するものである。すなわち、複数の試料保持部に同一の被測定試料を入れて、一緒に温度走査させるが、試料を入れない場合（試料保持部を空にした場合）には、常に異なる試料保持部に微小な温度差が発生するように設計してあり、これらの同一の被測定試料間の温度差に関する情報に基づいて被測定試料の熱物性を計測するようにした熱分析装置の計測方法である。

【0037】また、請求項27に係る熱分析装置の計測方法は、請求項10または15記載の熱分析装置を用いて、少なくとも試料保持部を励振させて、その時の共振周波数から試料の質量を、共振周波数のシフトから質量変化を計測するものである。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、本発明の熱分析装置およびその計測方法の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0039】図1は、本発明の熱分析装置の全体的なブロック構成図を示す。熱分析装置は、大別して、試料加熱室1000と、温度検出回路2000と、温度・時間制御回路3000と、表示回路4000と、から構成される。

【0040】試料加熱室1000には、基板に一体形成された発熱部（昇温・降温手段）としての薄膜ヒータと、該薄膜ヒータの薄膜支持部と、該薄膜ヒータまたは薄膜支持部に近接した領域に形成された試料保持部および試料保持部の温度を計測するための温度検出部とが収められている。なお、この温度検出部から出力される信号は、温度検出回路2000で処理され、そこからの信号の一部は、温度・時間制御回路3000に送られ、判断・処理されてその一部は温度走査用の信号として試料加熱室1000に帰還されて、薄膜ヒータの温度走査に使用される。

【0041】また、温度検出回路2000および温度・時間制御回路3000からの信号の一部は表示回路4000に送られ、各種の温度関連表示の信号として使用され表示される。

【0042】図2は、本発明の熱分析装置の試料加熱室などを設けた基板の一実施の形態の概略斜視図で、図3は、図2の概略斜視図のX-Xにおける断面図を示す。本実施の形態の試料加熱室は、1個の薄膜ヒータ2に直接試料保持部3が形成されている場合の例を示している。

【0043】この試料加熱室などを設けた基板1は、例えば、次のようにして形成することができる。

【0044】先ず、n型単結晶シリコン基板の（100）面を表面にして、公知のフォトリソグラフィ技術に

より、試料保持部3となるべき窓をシリコンの等方性エッチャントを用いて、例えば、幅200μm、長さ400μm、深さ20μmの梢円形状に形成する。その後、熱酸化してSiO₂膜を全表面に約1μm厚に形成して、一方の面に薄膜ヒータ2を形成するための所望のパターン形状で窓を開けをして、露出したシリコン基板表面に深さ約4μm程度になるように高濃度ホウ素を2×10²⁰cm⁻³程度以上に不純物拡散層10を形成して、発熱部としての薄膜ヒータ2を形成する。

【0045】次に、シリコン基板の全面のSiO₂膜をエッチング除去して、新たに、例えば、熱酸化SiO₂膜の場合は熱膨張係数がシリコンと大きく異なるので0.3μm程度に薄く形成し、またはシリコンと熱膨張係数を合わせたオキシナイトライド薄膜の場合は厚くとも良いので約1μm厚に形成して、これを空洞部4形成のための異方性エッチマスク用薄膜を兼ねた電気絶縁薄膜50、51として用いる。

【0046】次に、試料保持部3の温度を2カ所で計測し、その平均値から試料保持部3の温度を推定するためには、試料保持部3に近接して温度検出部5A、5Bとしての熱電対15A、16A、15B、16Bを形成する。

【0047】ここで、熱電対15A、16A、15B、16Bとしては、例えば、金(Au)とニッケル(Ni)との組み合わせを用いても良い。ただし、空洞部4を形成するための異方性エッチ用のエッチャントに対して、耐性のある熱電対の金属の組み合わせを用いた方が便利である。

【0048】熱電対の電極25A、26A、25B、26Bとしては、そのまま熱電対の材料を用いても良い。ただし、金(Au)はSiO₂膜に対して剥がれやすいので、それらの界面にチタン(Ti)などを接着層として0.01μm程度に形成することが望ましい。

【0049】次に、薄膜ヒータ2の電極12A、12B形成用の窓を電気絶縁薄膜50、51に形成し、電極12A、12Bとして、例えばニッケル(Ni)を0.3μm程度にスペッタリング形成して、所望の形状にパターン化する。なお、この電極12A、12B形成用の窓を熱電対形成の前に形成しておく、熱電対のうちニッケル(Ni)膜を形成するときに同時に薄膜ヒータ2の電極12A、12Bを形成しても良い。

【0050】その後、裏面と表面の電気絶縁薄膜51、50に位置合わせをして窓を開け、これらの窓を通して、シリコンの基板の異方性エッチングして薄膜ヒータ2部の下部に空洞部4を形成したとき、表面の電気絶縁薄膜50に形成された窓の部分には、穴30A、30Bが形成されて、橋架構造の薄膜ヒータ2が所定の寸法に形成されるようにする。

【0051】なお、この場合、橋架構造の薄膜ヒータ2は高濃度ホウ素を2×10²⁰cm⁻³程度以上に不純物拡

散層10を形成してあるので、ヒドラジンなどの異方性エッティング液にはほとんど侵されないで残る。また、基板1にn型シリコンを用いてあるので、発熱部である薄膜ヒータ2はホウ素添加であるからp型であり、pn接合が形成されて、薄膜ヒータ2の電極12A, 12Bに電流を通じたときに、電流の通路を薄膜ヒータ2部に限定させることができる。

【0052】図4は、本発明の熱分析装置の試料加熱室などを設けた基板の上記の図2および図3における空洞部4形成を表面の電気絶縁薄膜50に開けた窓からみ基板シリコンエッティングにより形成した場合である。

【0053】図4においては、基板1の表面からの異方性エッティングによる空洞部4が、エッティング時間の短さのために、基板下部にまで貫通しない場合の状態を示してあるが、基板1表面の寸法やエッティング時間の調整により、基板1の裏面にまで到達する空洞部4を形成しても良い。

【0054】このように基板1の下部にまで貫通空洞を設けた場合には、空洞部4の寸法が大きくなり、また下部に穴が開くので、試料保持部3からこぼれた液体試料が空洞部4を満たし、薄膜ヒータ2の温度上昇を妨げるようなことが無いようにする事ができるという利点がある。

【0055】図5は、図2および図3に示した本発明の熱分析装置の試料加熱室などを設けた基板1に覆い100を接合し、さらに基板1の下部にも、覆い200を接合してある熱分析部本体の構造の一実施の形態の断面図である。覆い100の基板101は単結晶シリコンの材料を用いた場合で、この覆い上部の100には、薄膜ヒータ2の上部に当たる部分にシリコンの異方性エッティングにより精度の良い空洞104が設けられており、さらに試料保持部3の丁度真上に当たる部分に、やはりシリコンの異方性エッティングにより精度の良く形成された穴130が形成されており、この穴130は液体試料や粉体試料などの升の役目もしている。

【0056】この上部の覆い100には、さらに細い溝140がやはりシリコンの異方性エッティングにより精度の良く形成されており、この細い溝140を通して空洞104および空洞部4内の空気または所定の気体を吸引して、負圧にさせることにより穴130に積められていた試料を試料保持部3にゆっくり落下させるようにして、試料保持部3に試料を所定の量だけ入れるようにしている。電気絶縁薄膜150, 151として、熱酸化SiO₂膜を用いるとシリコンの異方性エッティングのマスクとしても利用できるので、好都合である。また、下部の覆い200もシリコン基板201を用い、電気絶縁薄膜250, 251も熱酸化SiO₂膜を用いるとよい。

【0057】図5に示してある実施の形態では、基板1と覆い100および覆い200をすべて単結晶シリコンを用いた場合であるが、寸法精度が得られれば他の物質

でも良いのは勿論である。例えば、覆い200としてガラス基板などの非晶質物質を用いても良い。これらの基板としては、できるだけこれと接合する基板1と熱膨張係数が近いものを選択した方がよい。

【0058】図6は、本発明の熱分析装置の試料加熱室などを設けた基板1の他の実施の形態を示すもので、薄膜ヒータ2を支持するための薄膜支持部6に2個の試料保持部3A, 3Bを形成してある場合で、しかも、薄膜支持部6がダイアフラム構造にして、薄膜ヒータ2をこの薄膜支持部6の中央付近で一方向に長く密着形成した場合である。

【0059】ここでは、2個の試料保持部3A, 3Bの一方である試料保持部3Bが、他方の試料保持部3Aよりも同一条件下では、常に少しだけ高温になるように、薄膜ヒータ2に非対称性を与える付加加熱用の薄膜ヒータ2A, 2Bを設けている。このようにした本発明の熱分析装置においては、同一の試料を2個の試料保持部3A, 3Bに入れても、昇温時に試料保持部3Bが先に、例えば、試料の融点T_mに達し、この時点ではまだ試料保持部3Aの試料は融点T_mに達していない状態が実現し、これらの試料保持部3A, 3Bの温度をこれらに近接して設けられた温度検出部5A, 5Bで計測したときのこれら温度差△Tは、時間軸に対して温度上昇の微分値のような作用をする。

【0060】従って、このような同一試料を使用しても他方の試料が標準試料のような働きをする。また、温度的に低い側の試料保持部3Aが試料の融点に達した時には逆向きの時間t-温度差△Tの波形が観測される。これらの波形から観測精度を上げることもできる。

【0061】図7は、図6の実施の形態の試料加熱室などを設けた基板1におけるY-Yに沿った断面図を示す。これらの図6と図7に示す実施の形態の試料加熱室などを設けた基板1の形成方法は、概略、図2および図3に示した実施の形態の作成方法と同一であるので、省略する。

【0062】図8は、本発明の熱分析装置の試料加熱室などを設けた基板1の他の実施の形態を示すものである。薄膜ヒータ2や薄膜支持部6が、図6に示すようなダイアフラム構造では、基板への熱伝導のために消費電力が大きくなる。従って、これを改善するために、ここではダイアフラムにスリット状の穴30A, 30B, 30Cと薄膜ヒータ2の支持部に穴31A, 31B, 32A, 32Bを設けると共に、2個の試料保持部3A, 3Bに対応させて、2個の薄膜ヒータ2A, 2Bを形成し、精度良く2個の試料保持部3A, 3Bの温度を検出するために、これらの試料保持部3A, 3Bの窓の底に温度検出部5A, 5Bを形成したものである。

【0063】また、2個の薄膜ヒータ2A, 2Bの電極として、3個の電極12A, 12B, 12Cだけで済ませてある。さらに、2個の試料保持部3A, 3Bの温度

差を検出するために、温度検出部 5 A, 5 B を熱電対 1 5 A, 1 5 B および熱電対 1 6 A, 1 6 B で構成し、これらの端子を 3 個の電極 2 5, 2 5 A, 2 5 B だけで済むような配線にしてある。このとき、基準となる試料保持部 3 A の温度は、電極 2 5 と電極 2 5 A 間の熱電対 1 5 A, 1 5 B の起電力により検出することができる。

【0064】2 個の試料保持部 3 A, 3 B には、被測定試料と標準試料をそれぞれ入れてこれらの温度差 ΔT を検出し、また、その絶対温度を計測し、さらにそれら試料の分量を計測しておく事により、従来の熱分析装置のように、被測定試料の温度に関する各種の物性量を計測することができる。

【0065】図 9 は、図 8 の実施の形態の試料加熱室などを設けた基板 1 における Z-Z に沿った断面図を示す。この実施の形態でも上述の実施の形態に見るように薄膜ヒータ 2 A, 2 B は、高濃度ホウ素の不純物拡散層 1 0 で形成してある。これらの作成方法も上述の実施の形態とほぼ同様にして形成できるので、製作方法は省略する。

【0066】また、上述の実施の形態では、薄膜ヒータ 2 として、高濃度ホウ素の不純物拡散層 1 0 を用いた場合のみ示しているが、もちろん、薄膜ヒータであれば良く、例えば、良く使用されているスパッタリング白金薄膜やニクロム薄膜をジグザグにバターン化するなどした薄膜ヒータを、その薄膜支持部に形成しても良い。

【0067】また、上述の実施の形態では描いていないが、基板 1 の絶対温度を知るために、基板 1 に薄膜状の白金抵抗体やサーミスタを形成しておくと好都合である。

【0068】また、上述の実施の形態では描いていないが、試料保持部 3 を 3 個形成し、そのうちの 1 個は空にしておき、他の 2 個に被測定試料と標準試料とを入れてこれらの温度関係から精度良く被測定試料の熱的物性を計測することもできる。

【0069】通常、本発明の熱分析装置の試料加熱室は、図 10 に示すように時間に対して一定の速度で温度走査を行う。例えば、長さ 2 0 0 0 μ m、幅 7 0 μ m、厚み 4 μ m 程度の架橋構造の高濃度ホウ素の熱拡散で形成した薄膜ヒータ 2 は、抵抗値が 1 0 Ω 程度で、印加電圧が数 V で、試料を入れない状態であれば、抵抗数百度にも温度上昇する。

【0070】薄膜ヒータ 2 の温度走査は、時間的に一定の割合で電圧または電流の割合で増加させても良いが、このようにすると温度上昇の割合が一定速度で上昇せず、むしろ、時間の二乗の曲線で上昇することになる。これを一定の温度上昇速度に変換するには、図 1 の本発明の全体的な構成のブロック図にも示すように、試料保持部 3 の温度を計測する温度検出部 5 からの温度出力信号をマイクロコンピュータ処理し、これらの信号を薄膜ヒータ 2 の駆動電源に帰還するようにして、温度制御

を行えばよい。温度出力信号をマイクロコンピュータ処理する事により温度走査を所望の温度上昇速度または温度降下速度に変換することもできる。もちろん、従来の熱分析装置にあるように、被測定試料と標準試料との温度差がなくなるように温度制御したり、断続的な電流を流し、これらの熱時定数やその変化を計測するようにする事もできる。

【0071】本発明の熱分析装置の試料加熱室は、極めて熱容量の小さな薄膜ヒータを用いているので、熱時定数が、例えば 10 ミリ秒と小さく、それだけ極めて微量の試料を短時間に計測できる。例えば、100°C 程度温度上昇させるのに、1 秒程度で済む。このような特性を持っているので、時間に対して一定の速度で温度走査を行うが、図 11 に示すように、例えば、数ヘルツの微小交流電流を重畠させて、温度の微小変動を重畠させて、この交流電流に同期させて温度変化成分を検出して処理し、表示するようにすれば、温度上昇または温度降下時の温度の微分波形と同様な効果をもたらすことができる。

【0072】図 12 には、本発明の熱分析装置のカンチレバー型の薄膜ヒータ 2 A, 2 B に形成してある試料保持部 3 が振動できるように、励振手段及び振動検出手段を兼用させた薄膜ヒータ 2 A, 2 B と固定電極 3 1 1 A, 3 1 1 B とでそれぞれ構成される静電容量を利用した場合の実施の形態の概略図を示す。なお、この実施の形態の図には温度検出部やそれらの電極などを煩雑さを避けるために省略してある。

【0073】薄膜ヒータ 2 A, 2 B と固定電極 3 1 1 A, 3 1 1 B とでそれぞれ構成される静電容量に励振用の交流電圧を印加すると、それぞれ静電的吸引力で薄膜ヒータ 2 A, 2 B に形成してある試料保持部 3 A, 3 B は固定電極 3 1 1 A, 3 1 1 B 側に引かれ振動を始める。静電容量ができるだけ大きい方が静電引力が大きくなるので、固定電極 3 1 1 A, 3 1 1 B は、振動の妨げにならない程度に薄膜ヒータ 2 A, 2 B に接近しておいた方がよい。このために、重い 2 0 0 の絶縁体の基板 2 0 1 の上に、例えば断面が台形になるような基板 3 0 1 を接合しておき、これらの複合基板上に静電容量用の電極 3 1 1 A, 3 1 1 B を形成しておくと良い。

【0074】また、各電極は、電極の端子 1 3 A, 1 3 B, 1 3 C, 1 3 D, 3 1 2 A, 3 1 2 B は、各基板 1, 基板 2 0 1 と基板 2 0 1 との接合面を通して外側に延在させ、チップの外側に形成すると良い。

【0075】試料保持部 3 A, 3 B に試料を挿入したときの共振周波数 f_r が、励振用の交流電圧の周波数 f_e の周波数の 2 倍のならば、高効率に振動励起ができる。もちろん、励振用の交流電圧の周波数 f_e が共振周波数 f_r の整数分の 1 の周波数であれば、振動系の共振周波数 f_r を効率よく励振できる。例えば、試料保持部 3 A に水を入れ、その時のカンチレバー型の薄膜ヒータ 2 A

の共振周波数 f_r が 200 Hz ならば、薄膜ヒータ 2 A と静電容量用の電極 3 1 1 A との間に励振用の周波数 f_e が 100 Hz の交流電圧を加えたときに、効率よくカンチレバー型の試料保持部 3 A を有する薄膜ヒータ 2 A を励振できる。

【0076】また、このときに薄膜ヒータ 2 A の位置変化に伴い、薄膜ヒータ 2 A と電極 3 1 1 A とで構成される静電容量に変化が生じるので、これを振動検出手段として利用し、図では描いていないが增幅器と組み合わせたフィードバック系により公知の自励振動手段を設けて、自励振動を生じさせることができる。

【0077】また、温度走査により試料の蒸発などが生じたり、雰囲気ガスとの化学反応や混合試料内部での化学反応などに基づく質量変化発生したときには、試料保持部 3 A を有する薄膜ヒータ 2 A のカンチレバー型振動系の質量変化が生じるので、その共振周波数 f_r が変化し、この共振周波数 f_r 変化分を検出することにより、試料の質量変化分を計測することができる。

【0078】また、本実施の形態では、振動により試料が試料保持部 3 A, 3 B から特に振動時にこぼれたりしないように、また、カバーをすることにより試料内での温度均一性を容易に得るために、窪み 1 6 3 A, 1 6 3 B をもつ薄膜カバー 1 6 0 A, 1 6 0 B をやはりカンチレバー型に覆い 1 0 0 の基板 1 0 1 に設けてある。これらの薄膜カバー 1 6 0 A, 1 6 0 B は、前述したような異方性エッティングにより覆い 1 0 0 に設けた空洞 1 0 4 を形成したときに同時にシリコン酸化膜やシリコン窒化膜のような材料で容易に形成できる。

【0079】また、これらの薄膜カバー 1 6 0 A, 1 6 0 B が試料保持部 3 A, 3 B に密着しやすいように、薄膜カバー 1 6 0 A, 1 6 0 B に凹凸の薄膜スプリング 1 7 0 A, 1 7 0 B を形成してある。もちろん、覆い 1 0 0 を試料保持部 3 A, 3 B などが形成してある基板 1 に接合したときには、丁度、薄膜カバー 1 6 0 A, 1 6 0 B の窪み 1 6 3 A, 1 6 3 B が試料保持部 3 A, 3 B に位置合わせられるように設計してある。また、これらの位置合わせが容易なように、あらかじめ基板 1 には V 型溝 3 5 A, 3 5 B, 3 5 C, 3 5 D を切り出したときのチップの例え 4 隅に形成しておき、覆い 1 0 0 のこれらに対応する位置に貫通孔 1 3 1 A, 1 3 1 B, 1 3 1 C, 1 3 1 D を形成しておけば好都合である。このとき、例え、ピンを用いて貫通孔 1 3 1 A, 1 3 1 B, 1 3 1 C, 1 3 1 D に差し込んでおけば、さらに容易になる。

【0080】また、本実施の形態では、試料加熱用の発熱部を試料保持部 3 A, 3 B またはその近傍に限り、薄膜ヒータ 2 A, 2 B に有効に電力を供給するために、カンチレバー全体に高濃度ホウ素の不純物拡散層 1 0 のうち、カンチレバーのアーム部分の高濃度ホウ素の不純物拡散層 1 0 を電気抵抗の小さな材料である金属、例え

金 (Au) の短絡膜 6 0 A, 6 0 B, 6 0 C, 6 0 D で短絡し、これらの部分では発熱し難いようにしている。さらに、基板 1 への熱の逃げを極力少なくすること、振動時に空気抵抗を小さくさせること、ねじれ振動が起り難くさせることなどの目的で、カンチレバーの固定端付近に穴 3 2 A, 3 2 B を設けている。

【0081】本実施の形態では、振動により試料が試料保持部 3 A, 3 B から特に振動時にこぼれたりしないように薄膜カバー 1 6 0 A, 1 6 0 B をカンチレバー型にして基板 1 0 1 に設けてあるが、特に液体試料の時には、薄膜カバー 1 6 0 A, 1 6 0 B を試料保持部 3 A, 3 B を有するカンチレバー型の薄膜ヒータ 2, 2 R, 2 L と同一形状にして、重ね会わせたときにはそれらの周辺が接着接合させ、薄膜カバー 1 6 0 A, 1 6 0 B に設けた窪み 1 6 3 A, 1 6 3 B を細長く溝状にカンチレバーの支持端の基板 1 と基板 1 0 1 まで延在させ、2 本の管が形成されるようにしておき、液体試料を基板 1 と基板 1 0 1 との間にできた管を通して試料保持部 3 A, 3 B に送るようにもする。

【0082】また、本実施の形態では示していないが、試料保持部 3 を単なる窪みではなく犠牲層エッティングにより周辺が閉じられた中空の入れ物のような形に形成し、その開口部から試料を入れるようにすることにより、振動で容易に試料が漏れないようにすることもできる。

【0083】図 13 は、本発明の熱分析装置の熱分析本体の図 12 に示した本実施の形態の P-P における断面図を示す。

【0084】図 14 は、本発明の熱分析装置の熱分析本体のうち、試料の磁気的性質を調べるために、磁性体試料の磁化量や温度走査時に転移点などでの磁化量の変化を計測する計測手段を設けた部分を強調して描いたもので、図 12 に示した本実施の形態と同様な構造を取りあげ、その概略図を示したものである。なお、温度検出手段や自励振動手段などを煩雑さを避けるために省略している。

【0085】本実施の形態では、磁性体試料の磁化量や磁化量の変化を計測する計測手段のうち、試料保持部 3 に入れてある試料の磁化を磁石 4 0 0 としての $2 \mu m$ 厚程度のサマリウム・コバルト磁性体薄膜などの永久磁石を基板 1 上に形成し、薄膜ヒータ 2 R, 2 L のアーム上に電気絶縁性薄膜 5 0 を介して形成したやはり $2 \mu m$ 厚程度のバーマロイ薄膜などの磁性体薄膜コア 4 0 1 A, 4 0 1 B を通して行うようにしている。

【0086】この際、磁性体薄膜コア 4 0 1 A, 4 0 1 B を試料保持部 3 の窪みの内部にまで延在させると効率よく磁化できるし、磁気回路がうまく形成されるので、例え、磁性体試料がキュリー点に達し、常磁性体になったときでも、磁極は試料保持部 3 の窪み内にある 2 つの磁性体薄膜コア 4 0 1 A, 4 0 1 B 間に発生し、下部

に設けた磁気素子500としてのホール素子で感度良く磁気が検出できる。磁気検出素子500としてのホール素子からの配線501A, 501B, 501C, 501Dも前述のように基板の接合面を通してチップの外部に引き出すようにしている。なお、試料保持部3を励振させるには、磁気検出素子500の周りに静電容量用の電極を配置して上述と同様に励振する事もできるし、薄膜ヒータ2R, 2Lのアームの周期的加熱による膨張・収縮に基づく励振でも良い。

【0087】また、本実施の形態では、磁石400として薄膜の永久磁石を試料の磁化に利用したが、この永久磁石の箇所に磁性体薄膜コア401を配置し、ここに磁性体薄膜コア401を囲むように励磁用薄膜コイルを巻く、いわゆる電磁石とさせることもできる。また、永久磁石や電磁石を覆い100の試料保持部3の真上に当たる部分に形成しておいても良い。また、磁気検出素子500として磁気検出用ダイオードやトランジスタ、MR素子などを用いることもできるし、サーチコイルなどを設けることもできる。

【0088】図15は、本発明の熱分析装置の熱分析本体のうち、カンチレバー型の試料保持部3を持つ振動部の励振手段と振動検出手段を強調して表したもので、励振を少なくともその表面が電気的絶縁性である基板301上に形成した静電容量用の電極311と薄膜ヒータ2となる不純物拡散層10との間に加えた交流電圧の静電吸引力で行い、振動検出を薄膜ヒータ2R, 2Lのアーム上に電気絶縁性薄膜50に形成した例えればp型のポリシリコンのピエゾ抵抗素子700R, 700Lにより行うようにした場合の概略図である。ここでも、励振手段と振動検出手段以外の多くの手段を省略して描いてある。

【0089】なお、ピエゾ抵抗素子用の電極702Rと電極702Lは、2つのピエゾ抵抗素子700R, 700Lから引き出されており、電極702はピエゾ抵抗素子700R, 700L中間の配線701Aから配線701Bを介して引き出され、配線310と同様チップの外にまで延在させてある。

【0090】図16は、本発明の熱分析装置の熱分析本体の薄膜支持部6をダイアフラム型、または橋架構造型で実施したときの一実施の形態の断面概略図を示すもので、2個の試料保持部3A, 3Bとそれに対応する覆い200の基板201に設けた2個の穴130A, 130Bを持たせ、図7の実施の形態で示した試料保持部3A, 3Bを持つ薄膜支持部6を振動しやすくさせた場合である。

【0091】なお、薄膜支持部6を振動しやすくするために、薄膜支持部6の基板端側に凹凸の薄膜スプリング170A, 170Bを設けてある。薄膜支持部6がダイアフラム型である時には、薄膜スプリング170Aと薄膜スプリング170Bは繞きになり基板端側を一周す

る形となる。

【0092】また、静電容量の静電的吸引力を用いた励振手段にさせるために、覆い200の基板201に設けた空洞104の底に形成した電極111と薄膜支持部6の試料保持部3A, 3Bの間に対向する電極11を設けている。電極111からは、配線111Aを通してチップ外部に引き出され端子112に接続されており、電極11からは配線11Aを通して薄膜ヒータ2に接続されている。

【0093】図17は、本発明の熱分析装置の熱分析本体の試料保持部3を加熱の他に冷却もできるように、薄膜ペルチェ素子800を形成した場合の薄膜ヒータ2付近の断面概略図であり、他の各種手段は省略してある。

【0094】本実施の形態では、薄膜ヒータ2上に電気絶縁性薄膜50を介して、p型の熱電性材料薄膜800Aである、例えればBiSbTe薄膜とn型の熱電性材料薄膜800BであるBiTeSe薄膜を各5μm厚程度にスパッタリング堆積させ、熱処理した薄膜のペルチェ素子800を形成してある。この薄膜のペルチェ素子800にその端子801A, 801Bを介して、外部に設けた温度制御回路により制御された直流電流を通じることにより試料保持部3付近を室温以下の所望の温度に冷却しておき、室温以下から温度走査させるようとするものである。もちろん、温度上昇には、薄膜ヒータ2に電流を流すが、温度制御を容易にするために薄膜ペルチェ素子800を同時に駆動しても良い。

【0095】図18は、本発明の熱分析装置の熱分析本体のうち、特に試料を冷却するのに基板201にペルチェ素子800を取り付けた場合と試料の磁気的特性の温度依存性を計測するため好適な構造にした場合の一実施の形態の断面概略図を示すものである。基板201として熱伝導がよい銅などの金属を使用した方がよい。この基板201とペルチェ素子800とは、熱的に接合してある。ペルチェ素子800はその端子801A, 801Bを通して直流電流を流し、外部に設けた温度制御回路により所望の温度になるように制御される。

【0096】本実施の形態では、図16と同様な構造をしているが、励振をしない場合の例であり、かつ試料保持部3A, 3Bも薄膜ヒータ2に対して同等な温度変化をするように設計した場合の例である。ここでも、電極などを煩雑になるので省略してある。

【0097】本実施の形態では、2個の試料保持部3A, 3Bから等距離で近接して、覆い200の基板201に設けられた空洞104の底に形成された永久磁石や電磁石などの磁石400で、試料を磁化させ（もちろん、その時の温度で試料が磁性体でなければ、磁化しない）、試料の磁化量または磁化の変化量を、2個の試料保持部3A, 3Bの下部にそれぞれ近接して配置されたホール素子などの磁気検出素子500A, 500Bで検出するようにしている。2個の試料保持部3A, 3Bに

は、それぞれ標準試料と被測定試料とを入れて、差動動作させて感度を上げることができる。

【0098】もちろん、本実施の形態では描いていないが、図16に示したように薄膜スプリング170A、170Bを形成して、静電容量型などの励振方法を採用することにより、VSMと同様な作用をさせることもできる。

【0099】上述の実施の形態では、励振手段として、静電容量型の静電吸引力を利用したり、薄膜ヒータの熱励起による膨張収縮作用を利用することのみを取りあげたが、その他にも、例えば、PZTやZnO薄膜などの圧電性薄膜を利用して励振することもできる。もちろん、この圧電性薄膜は、振動検出手段としても使用することができる。

【0100】上述の実施の形態は本発明の一実施の形態に過ぎず、上述の実施の形態同士の各種の組み合わせができることはもちろんあるが、本発明の主旨および作用、効果が同一でありながら、本発明の多くの変形があることは明らかである。

【0101】また、上述の実施の形態では述べていないが、各電極の形状および位置を変えるなどして、熱分析部本体の上面部、例えば、覆いの上面にまで引き延ばすか、または側面部にまで引き延ばして、外部に設けたコネクタと着脱可能な形態にすることもできる。

【0102】さらに、上述した実施の形態から明らかのように、本発明の熱分析装置の熱分析部本体は、半導体の微細加工技術を用いると画一的なデバイスとして大量生産できるので、熱分析部本体を使い捨てタイプとして用いることも可能となる。

【0103】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の熱分析装置（請求項1）は、試料を昇温または降温させる温度走査を行い、試料の物理化学的变化に基づく熱的変化を温度または時間の関数として計測する熱分析装置において、試料加熱用の発熱部を基板と一体形成して下部に空洞を有する薄膜ヒータとして形成すると共に、薄膜ヒータまたは薄膜ヒータを支持する薄膜支持部内の薄膜ヒータに近接した領域に、試料を保持する試料保持部と試料保持部の温度を検出する温度検出部とを一体形成して設けたため、試料の加熱を熱容量の極めて小さなヒータで行うようにすることにより、極めて微量の試料で測定が行えると共に、応答速度が速く、微小電力で高温まで加熱でき、さらに画一的に大量生産できる熱分析装置を提供することができる。

【0104】また、極めて微量の試料で済むようになり、タンパク質や核酸などの生物物質の熱転移、物質の磁性の熱転移なども計測できるようになると共に、応答速度が速く、微小電力で高温まで加熱できるようになり、ハンディな熱分析装置を実現することができる。さらに、ヒータと試料保持部および試料保持部の温度を計

測するための温度検出部とを一体形成した構造であるため、半導体の微細加工技術を用いて、画一的に大量生産化できる。したがって、精度が良く、かつ、安価な装置を実現することができる。

【0105】また、本発明の熱分析装置（請求項2）は、薄膜ヒータを含む1個の薄膜支持部に、複数の試料保持部と該試料保持部の温度をそれぞれ検出する複数の温度検出部とを設けたため、半導体の微細加工技術を用いて、画一的に大量生産化できる。

【0106】また、本発明の熱分析装置（請求項3）は、複数の試料保持部にそれぞれ微小な温度差が発生するように、薄膜ヒータと試料保持部との熱的結合を調整してあるため、薄膜ヒータを昇温または降温する、いわゆる温度走査においては、一方の試料と他方の試料との間に小さな温度差が発生しているので、これらの試料の熱的状態変化を差分として表現することができる。

【0107】また、本発明の熱分析装置（請求項4）は、試料保持部を薄膜からなる瘤としたため、極めて微量に試料を乗せて分析できると共に、応答速度を速くできる。

【0108】また、本発明の熱分析装置（請求項5）は、発熱部を有する基板を単結晶材料とし、発熱部と試料保持部とを覆うように覆いを設けたため、結晶の面方位によるエッティング速度の違いを利用して、高精度で再現性の良い薄膜ヒータや試料保持部の形状を規定し形成することができる。

【0109】また、本発明の熱分析装置（請求項6）は、試料保持部の真上に当たる覆いの領域に穴を設け、穴を通して試料が入れられるように位置合わせをしてあるため、この穴を通して極めて微量の試料をこれまた極めて小さな試料保持部に容易に装填できる。

【0110】また、本発明の熱分析装置（請求項7）は、穴の寸法を所定の大きさにし、穴を試料の分量を規定する升として用いるため、試料の分量を容易に規定でき、利便性が向上する。特に、覆いを単結晶材料とした場合は、結晶の面方位によるエッティング速度の違いを利用して、高精度で再現性の良い穴の寸法を得ることができる。なお、この場合、試料としては微粒粉体か液体状態であった方が好都合である。

【0111】また、本発明の熱分析装置（請求項8）は、試料加熱用の発熱部の配置を、試料保持部または試料保持部の近傍のみに限定したため、試料加熱用の発熱部への投入パワーが効率的に試料に加わるようにできる。すなわち、熱容量の小さな薄膜ヒータの薄膜支持部や試料保持部以外の薄膜ヒータ部では電力消費を極力小さくなるようにしたものである。

【0112】また、本発明の熱分析装置（請求項9）は、計測時において、少なくとも試料保持部を覆うための薄膜カバーを設けたため、試料保持部に入れた試料が、こぼれるなど漏れないようできる。特に試料保持部

を振動させたときには試料が飛び出す心配があり、これを抑えることと、試料の蒸発がし難いようにすることができる。

【0113】また、本発明の熱分析装置（請求項10）は、さらに、少なくとも試料保持部を励振させる励振手段と、試料保持部の振動を検出する振動検出手段と、励振手段と振動検出手段とを組み合わせて自励振動させる自励振動手段と、を設けたため、試料を振動させることができる。なお、試料を振動させるのに、試料保持部を自励振動させることができると好都合で、共振を利用した方がより効率的である。このため、試料保持部を自励振動させるのに、先ず、励振させる励振手段と振動を検出する振動検出手段とを組み合わせ、增幅器を用いてフィードバック系を構成した自励振動手段を持たせている。

【0114】また、本発明の熱分析装置（請求項11）は、励振手段が、薄膜ヒータの試料加熱用電流に重畠させた励振用交流電流による薄膜ヒータの周期的な膨張収縮を利用して試料保持部を励振させるため、あらためて励振用のマイクロヒータを設けなくとも済み、構成の簡略化を図ることができる。

【0115】また、本発明の熱分析装置（請求項12）は、励振手段が、静電的吸引力を利用して試料保持部を励振させるため、換言すれば、励振手段として試料保持部がある宙に浮いた薄膜部と基板またはその付近との間で静電容量を形成し、これらの静電容量の電極などの導体間に働く静電的吸引力を利用したため、近接した導体間では非常に大きな力が得られる。

【0116】また、本発明の熱分析装置（請求項13）は、振動検出手段が、ピエゾ抵抗の変化を利用して振動を検出するため、容易に振動を検出することができる。

【0117】また、本発明の熱分析装置（請求項14）は、振動検出手段が、静電容量の変化を利用して振動を検出するため、容易に振動を検出することができる。

【0118】また、本発明の熱分析装置（請求項15）は、さらに、試料の質量または質量変化を計測する質量計測手段を設けたため、試料の蒸発などで試料が失われたり、化学反応により質量が増減したりすることを計測することにより、熱量の変化も計測できるカロリーメータとしても利用できる。

【0119】また、本発明の熱分析装置（請求項16）は、さらに、試料を冷却するペルチェ素子を冷却手段として設けたため、試料を冷却して温度走査を行うことができる。すなわち、加熱だけでは室温以上の温度走査領域となるが、低温部から温度走査して、多くの情報を得るために試料を冷却することができる。

【0120】また、本発明の熱分析装置（請求項17）は、冷却手段が、試料保持部または試料保持部の形成してある薄膜上で試料保持部に近接した場所に配設されているため、効率良く試料を冷却することができる。

【0121】また、本発明の熱分析装置（請求項18）

は、冷却手段が、試料保持部が形成されている基板を冷却するため、基板からの熱伝導、周囲の空気などのガスや輻射による冷却を利用することができます。

【0122】また、本発明の熱分析装置（請求項19）は、さらに、試料の磁化量または磁化量の変化を計測する磁化量計測手段を設けたため、磁性体試料の熱物性を明らかにすることができます。

【0123】また、本発明の熱分析装置（請求項20）は、磁化量計測手段が、基板に一体形成した磁石を用いて試料の磁化を行うため、換言すれば、試料の磁化を永久磁石や電磁石などの磁石を用いて行うものであり、磁石を基板と一体形成させ試料に近接配置したため、小型の磁石を用いて磁化を行うことができる。

【0124】また、本発明の熱分析装置（請求項21）は、磁化量計測手段が、基板に一体形成した磁気検出素子を用いて試料の磁化量または磁化量の変化を検出するため、換言すれば、試料の磁化量や磁化量の変化をホール素子、MR素子、磁気検出用ダイオードやトランジスタ、あるいはコイル型の磁気ヘッドなどの磁気検出素子で検出するようにしたため、磁気検出素子を基板と一体形成させ近接配置させることにより、画一的な大量生産化可能で、高感度に磁気を検出できる。

【0125】また、本発明の熱分析装置（請求項22）は、さらに、少なくとも試料保持部を励振させる励振手段と、試料保持部の振動を検出する振動検出手段と、励振手段と振動検出手段とを組み合わせて自励振動させる自励振動手段と、を設けたため、自励振動手段により試料を振動させて、試料の磁化量または磁化量の変化を検出することができ、VSMの原理を利用し、極めて微量の磁性体試料を近接配置した磁気検出素子により小型で高感度に検出できる。

【0126】また、本発明の熱分析装置の計測方法（請求項23）は、請求項1記載の熱分析装置を用いて、薄膜ヒータに電流を流して温度走査させる際、定速度昇温または定速度降温用の電流成分と微小温度変化用の交流電流成分とを重畠させ、該交流電流成分に対応する温度変化成分を温度検出部からの信号として取り出し、処理するため、請求項1記載の熱分析装置が高速応答性を有しているから、定速度昇温または定速度降温用の電流成分と微小温度変化用の交流電流成分とを重畠させることができる。換言すれば、微小電力で高速応答ができる熱分析装置の計測方法を提供することができる。

【0127】また、本発明の熱分析装置の計測方法（請求項24）は、請求項2記載の熱分析装置を用いて、複数の試料保持部のうち少なくとも1個の試料保持部に標準試料を入れ、他の試料保持部には被測定試料を入れて、一緒に温度走査させて標準試料と被測定試料との温度差に関する情報を基づいて該被測定試料の熱物性を計測するため、微小電力で高速応答ができる熱分析装置の計測方法を提供することができる。

【0128】また、本発明の熱分析装置の計測方法（請求項25）は、請求項9記載の熱分析装置の計測方法において、標準試料と被測定試料とを異なる薄膜ヒータで加熱し、それらの温度差を無くすような加熱方式にしたため、単に試料の融点などの温度情報ばかりでなく、潜熱などの熱量の情報や蒸発などの情報も得ることができる。なお、ここで、異なる薄膜ヒータとは、1個の薄膜ヒータの薄膜支持部に形成されていても良く、1個の基板に形成されているが独立した薄膜支持部に形成されていても良い。もちろん、1個の基板に形成されているが独立した薄膜ヒータに直接形成されていても良い。

【0129】また、本発明の熱分析装置の計測方法（請求項26）は、請求項3記載の熱分析装置を用いて、複数の試料保持部に同一の被測定試料を入れて、一緒に温度走査させて、これらの同一の被測定試料間の温度差に関する情報に基づいて該被測定試料の熱物性を計測するため、微小電力で高速応答ができる熱分析装置の計測方法を提供することができる。

【0130】また、本発明の熱分析装置の計測方法（請求項27）は、請求項10または15記載の熱分析装置を用いて、少なくとも試料保持部を励振させて、その時の共振周波数から試料の質量を、共振周波数のシフトから質量変化を計測するため、試料保持部を励振させてその時の共振周波数から試料の質量を、共振周波数のシフトから質量変化を計測することができる。

【0131】さらに、本発明の熱分析装置の計測方法（請求項23～27）は、複数の試料保持部に同一の被測定試料を入れて、一緒に温度走査させるが、試料を入れない場合（試料保持部を空にした場合）には、常に異なる試料保持部に微小な温度差が発生するように設計してあり、これらの同一の被測定試料間の温度差に関する情報に基づいて被測定試料の熱物性を計測するようにした熱分析装置の計測方法であるため、異なる試料保持部にある同一の被測定試料間の温度差に関する情報は、温度に関する差分を表現することになり、例えば、定速温度走査では温度に関する微分値を表現することと同等となる。

【0132】さらに、その微小電力で高速応答がすることを利用して、薄膜ヒータの加熱電流に数ヘルツの微小交流電流を重畳して、微小温度変化をもたらし微分温度走査もできること、同一の薄膜ヒータに極めて近接して試料保持部を形成できること、そして薄膜ヒータから微妙に試料保持部の距離を調整して、それらの試料保持部間の温度差を微妙に調整できること、さらに2個の試料保持部に同一の試料も入れてこれらの温度差を計測すること、試料を振動させて質量や質量変化も検出できるようになるので、カロリーメータとしての熱量の計測ができるようになる。また、極めて微量の物質の磁性の熱的性質も計測できるなど、従来の熱分析装置では極めて困難であった熱分析の計測方法が容易に達成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱分析装置の全体的なブロック構成図である。

【図2】本発明の熱分析装置の試料加熱室などを設けた基板の一実施の形態の概略斜視図である。

【図3】図2の概略斜視図のX-Xにおける断面図である。

【図4】本発明の熱分析装置の試料加熱部などを設けた基板の他の一実施の形態の断面図である。

【図5】本発明の熱分析装置の熱分析部本体の構造の一実施の形態の断面図である。

【図6】本発明の熱分析装置の試料加熱室などを設けた基板の一実施の形態の概略斜視図である。

【図7】図6の実施の形態の試料加熱室などを設けた基板1におけるY-Yに沿った断面図である。

【図8】本発明の熱分析装置の試料加熱室などを設けた基板1の他の実施の形態である。

【図9】図8の実施の形態の試料加熱室などを設けた基板1におけるZ-Zに沿った断面図である。

【図10】本発明の熱分析装置の試料加熱室の時間に対して一定の速度で温度走査した場合の時間tと温度Tとの関係を示したグラフである。

【図11】本発明の熱分析装置の試料加熱室の時間に対して一定の速度での温度走査に、微小交流電流を重畳させて試料保持部に交流の温度変化を与えた場合の時間tと温度Tとの関係を示したグラフである。

【図12】本発明の熱分析装置のカンチレバー型の薄膜ヒータに形成してある試料保持部が振動できるように、静電容量を励振手段にした場合の一実施の形態の概略図である。

【図13】本発明の熱分析装置の熱分析本体の図12に示した実施の形態のP-Pにおける断面概略図である。

【図14】本発明の熱分析装置の熱分析本体を試料の磁気的性質を調べるために好適な構造にした場合の一実施の形態の概略図である。

【図15】本発明の熱分析装置の熱分析本体のうち、カンチレバー型の試料保持部を持つ振動部の静電容量型の励振手段とピエゾ抵抗素子による振動検出手段をもつ場合の一実施の形態の概略図である。

【図16】本発明の熱分析装置の熱分析本体の薄膜支持部をダイアフラム型、または橋架構造型で実施し、静電容量を励振手段と振動検出手段とに兼用したときの一実施の形態の断面概略図である。

【図17】本発明の熱分析装置の熱分析本体の試料保持部を加熱の他に冷却もできるように、薄膜のペルチェ素子を形成した場合の薄膜ヒータ付近の断面概略図である。

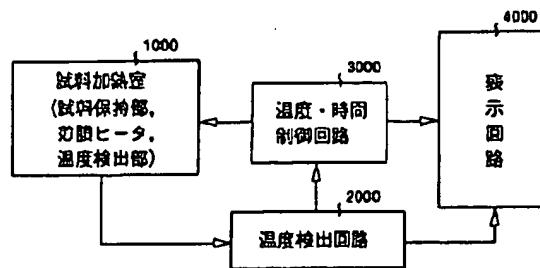
【図18】本発明の熱分析装置の熱分析本体において、基板にペルチェ素子を取り付けた場合と試料の磁気的性の温度依存性を計測するために好適な構造にした場合

の一実施の形態の断面概略図である。

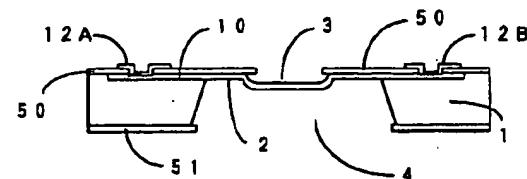
【符号の説明】

1000	試料加熱室	30A, 30B, 30C, 31A, 32A, 31B, 32B
2000	温度検出回路	穴
3000	温度・時間制御回路	35A~35D 短絡膜
4000	表示回路	50, 51, 150, 151, 250, 251 電気
1	基板	絶縁性薄膜
2, 2A, 2B, 2R, 2L	薄膜ヒータ	60A~60D V型溝
3, 3A, 3B	試料保持部	100, 200 覆い
4, 104	空洞	101, 201, 301 基板
5, 5A, 5B	温度検出部	130, 130A, 130B 穴
6	薄膜支持部	131A~131D 貫通孔
10	不純物拡散層	160A, 160B 薄膜カバー
11, 111, 311A, 311B	静電容量用の電極	163A, 163B 薄膜カバーの窓
11A, 111A, 310, 310A, 310B	配線	170, 170A, 170B 薄膜スプリング
12A, 12B, 12C, 12D	薄膜ヒータ用の電極	400 磁石
13A~13D, 112, 312A, 312B	端子	401A, 401B 磁性体薄膜コア
15A, 15B, 16A, 16B	熱電対	500, 500A, 500B 磁気検出素子
25, 25A, 26A, 25B, 26B	熱電対用の電極	501A~501D, 701A, 701B 配線
		700R, 700L ピエゾ抵抗素子
		702, 702R, 702L ピエゾ抵抗素子用の電極
		800 ペルチェ素子
		800A, 800B 熱電性材料薄膜
		801A, 801B 端子

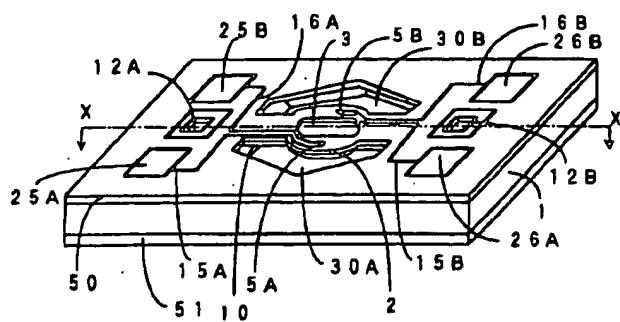
【図1】



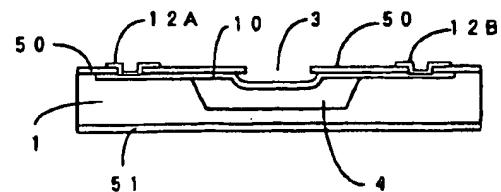
【図3】



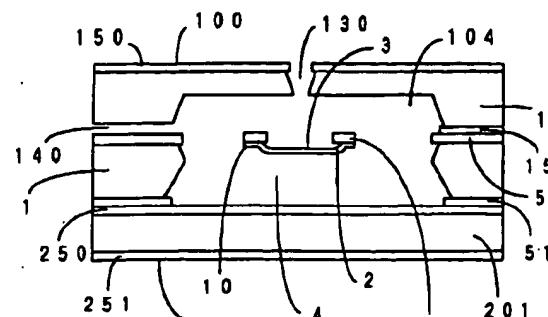
【図2】



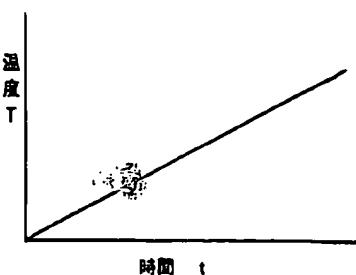
【図4】



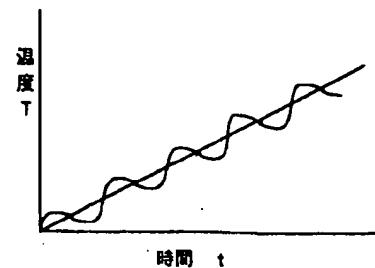
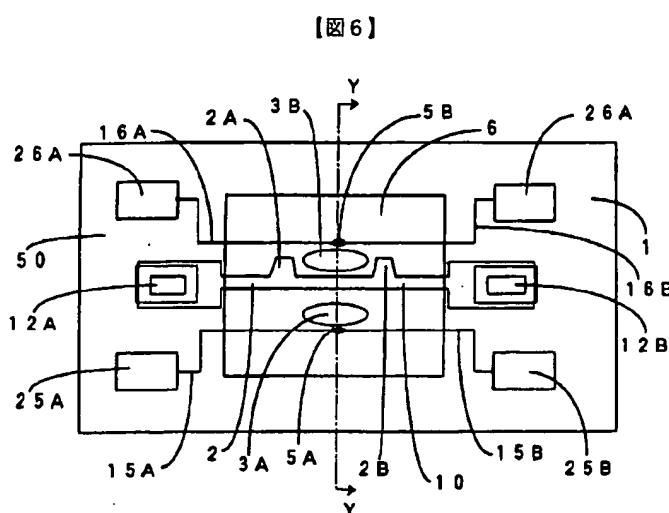
【図5】



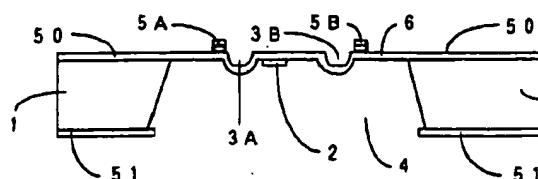
【図10】



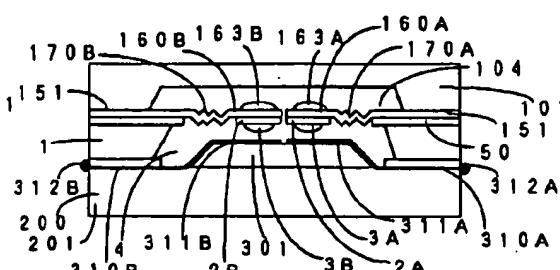
【図11】



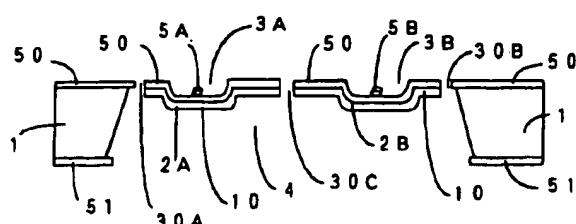
【図7】



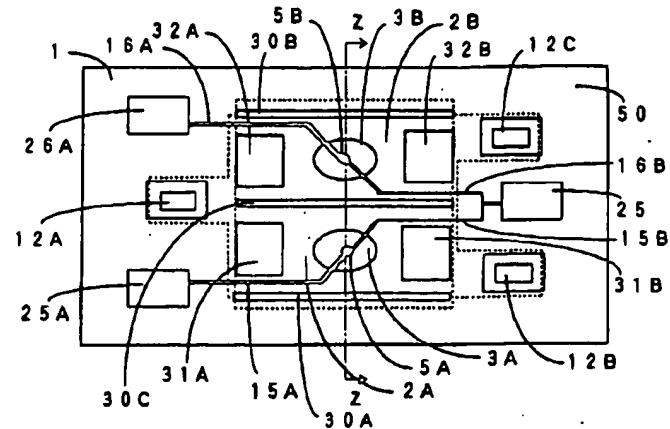
【図13】



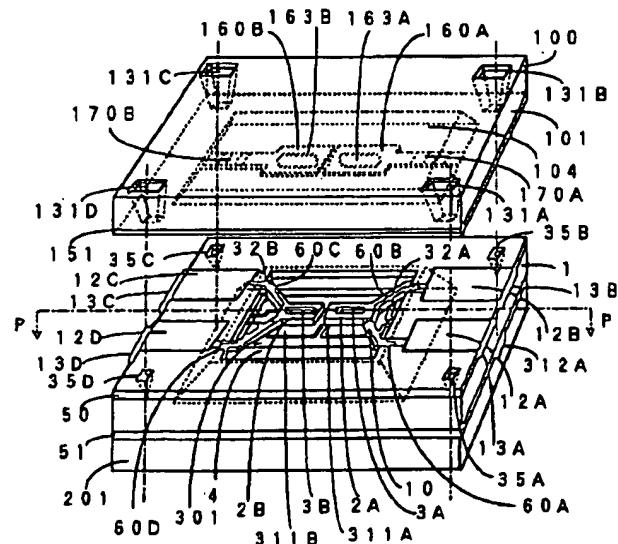
【図9】



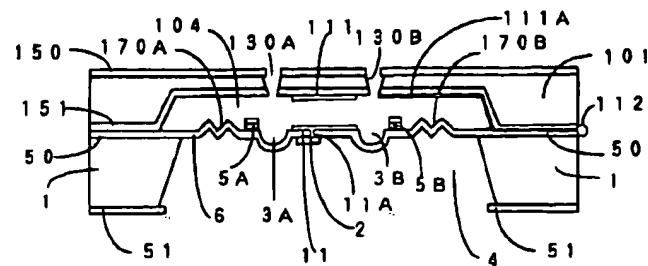
【図8】



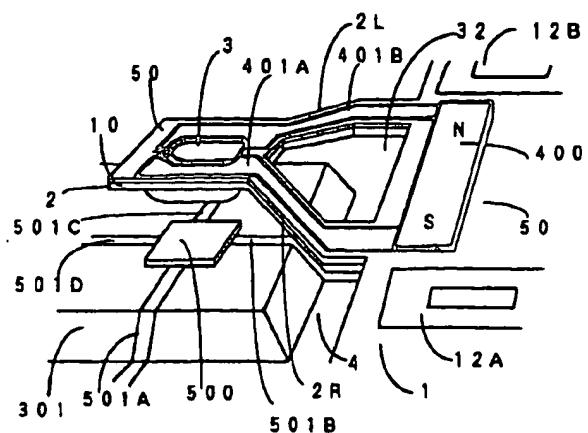
【図12】



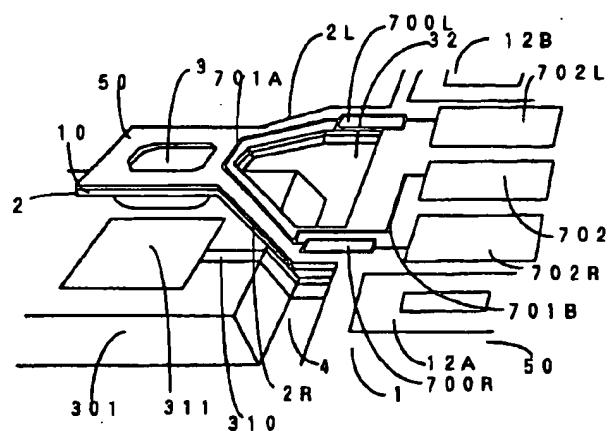
【図16】



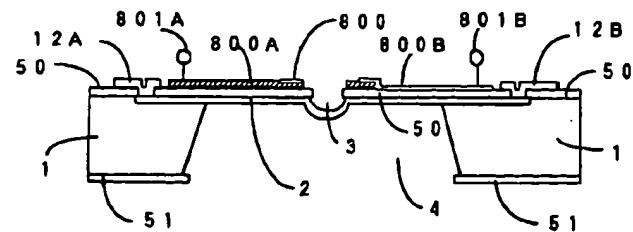
【図14】



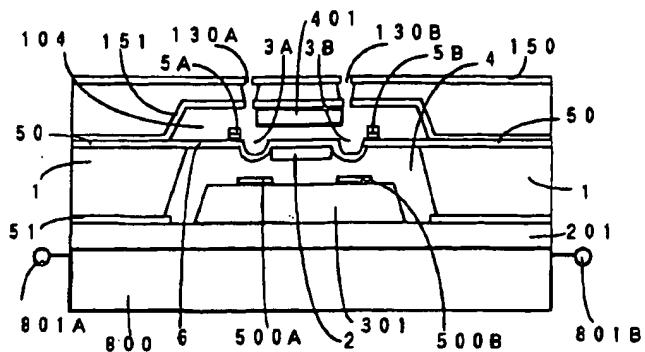
【図15】



【図17】



【図18】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

G 0 1 R 33/12

識別記号

F 1

G 0 1 R 33/12

Z

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第6部門第1区分
【発行日】平成13年12月26日(2001.12.26)

【公開番号】特開平10-260147
【公開日】平成10年9月29日(1998.9.29)
【年通号数】公開特許公報10-2602
【出願番号】特願平9-34077
【国際特許分類第7版】

G01N 25/00

5/04

25/20

27/72

G01R 33/12

【F1】

G01N 25/00 K

5/04 C

25/20 A

F

27/72

G01R 33/12 Z

【手続補正書】

【提出日】平成13年6月20日(2001.6.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、物質の熱に関する物理的、化学的状態を調べるための熱分析装置およびその計測方法に関し、より詳細には、極めて微量の物質の融点、転移温度、質量変化、沸点、比熱、含有物質の種類やその分量、化学反応に伴う熱的変化や質量変化などの情報が得られる熱分析装置およびその計測方法に関する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

【補正内容】

【0083】図13は、本発明の熱分析装置の熱分析部本体の図12に示した本実施の形態のP-Pにおける断面図を示す。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正内容】

【0084】図14は、本発明の熱分析装置の熱分析部本体のうち、試料の磁気的性質を調べるために、磁性体試料の磁化量や温度走査時に転移点などでの磁化量の変化を計測する計測手段を設けた部分を強調して描いたもので、図12に示した本実施の形態と同様な構造を取りあげ、その概略図を示したものである。なお、温度検出手段や自励振動手段などを煩雑さを避けるために省略している。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正内容】

【0086】この際、磁性体薄膜コア401A、401Bを試料保持部3の窪みの内部にまで延長させると効率よく磁化できるし、磁気回路がうまく形成されるので、例えば、磁性体試料がキュリー点に達し、常磁性体になったときでも、磁極は試料保持部3の窪み内にある2つの磁性体薄膜コア401A、401B間に発生し、下部に設けた磁気検出素子500としてのホール素子で感度良く磁気が検出できる。磁気検出素子500としてのホール素子からの配線501A、501B、501C、501Dも前述のように基板の接合面を通してチップの外部に引き出すようにしている。なお、試料保持部3を励

振させるには、磁気検出素子 500 の周りに静電容量用の電極を配置して上述と同様に励振する事もできるし、薄膜ヒータ 2R, 2L のアームの周期的加熱による膨張・収縮に基づく励振でも良い。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正内容】

【0088】図15は、本発明の熱分析装置の熱分析部本体のうち、カンチレバー型の試料保持部3を持つ振動部の励振手段と振動検出手段を強調して表したもので、励振を少なくともその表面が電気的絶縁性である基板301上に形成した静電容量用の電極311と薄膜ヒータ2となる不純物拡散層10との間に加えた交流電圧の静電吸引力で行い、振動検出を薄膜ヒータ2R, 2Lのアーム上に電気絶縁性薄膜50に形成した例えばp型のポリシリコンのピエゾ抵抗素子700R, 700Lにより行うようにした場合の概略図である。ここでも、励振手段と振動検出手段以外の多くの手段を省略して描いてある。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正内容】

【0090】図16は、本発明の熱分析装置の熱分析部本体の薄膜支持部6をダイアフラム型、または橋架構造型で実施したときの一実施の形態の断面概略図を示すもので、2個の試料保持部3A, 3Bとそれに対応する覆い200の基板201に設けた2個の穴130A, 130Bを持たせ、図7の実施の形態で示した試料保持部3A, 3Bを持つ薄膜支持部6を振動しやすくさせた場合である。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0092

【補正方法】変更

【補正内容】

【0092】また、静電容量の静電的吸引力を用いた励振手段にさせるために、覆い200の基板201に設けた空洞104の底に形成した電極111と薄膜支持部6の試料保持部3A, 3Bの間に対向する電極111上を設けている。電極111からは、配線111Aを通してチップ外部に引き出され端子112に接続されており、電極111からは配線111Aを通して薄膜ヒータ2に接続されている。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0093

【補正方法】変更

【補正内容】

【0093】図17は、本発明の熱分析装置の熱分析部本体の試料保持部3を加熱の他に冷却もできるように、薄膜ペルチェ素子800を形成した場合の薄膜ヒータ2付近の断面概略図であり、他の各種手段は省略してある。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

【補正内容】

【0095】図18は、本発明の熱分析装置の熱分析部本体のうち、特に試料を冷却するに基板201にペルチェ素子800を取り付けた場合と試料の磁気的特性の温度依存性を計測するために好適な構造にした場合の一実施の形態の断面概略図を示すものである。基板201として熱伝導がよい銅などの金属を使用した方がよい。この基板201とペルチェ素子800とは、熱的に接合してある。ペルチェ素子800はその端子801A, 801Bを通して直流電流を流し、外部に設けた温度制御回路により所望の温度になるように制御される。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱分析装置の全体的なブロック構成図である。

【図2】本発明の熱分析装置の試料加熱室などを設けた基板の一実施の形態の概略斜視図である。

【図3】図2の概略斜視図のX-Xにおける断面図である。

【図4】本発明の熱分析装置の試料加熱室などを設けた基板の他の一実施の形態の断面図である。

【図5】本発明の熱分析装置の熱分析部本体の構造の一実施の形態の断面図である。

【図6】本発明の熱分析装置の試料加熱室などを設けた基板の一実施の形態の概略斜視図である。

【図7】図6の実施の形態の試料加熱室などを設けた基板1におけるY-Yに沿った断面図である。

【図8】本発明の熱分析装置の試料加熱室などを設けた基板1の他の実施の形態である。

【図9】図8の実施の形態の試料加熱室などを設けた基板1におけるZ-Zに沿った断面図である。

【図10】本発明の熱分析装置の試料加熱室の時間に対して一定の速度で温度走査した場合の時間tと温度Tとの関係を示したグラフである。

【図11】本発明の熱分析装置の試料加熱室の時間に対

して一定の速度での温度走査に、微小交流電流を重畠させて試料保持部に交流の温度変化を与えた場合の時間 t と温度 T との関係を示したグラフである。

【図12】本発明の熱分析装置のカンチレバー型の薄膜ヒータに形成してある試料保持部が振動できるように、静電容量を励振手段にした場合の一実施の形態の概略図である。

【図13】本発明の熱分析装置の熱分析部本体の図12に示した実施の形態のP-Pにおける断面概略図である。

【図14】本発明の熱分析装置の熱分析部本体を試料の磁気的性質を調べるために好適な構造にした場合の一実施の形態の概略図である。

【図15】本発明の熱分析装置の熱分析部本体のうち、カンチレバー型の試料保持部を持つ振動部の静電容量型

の励振手段とピエゾ抵抗素子による振動検出手段をもつ場合の一実施の形態の概略図である。

【図16】本発明の熱分析装置の熱分析部本体の薄膜支持部をダイアフラム型、または橋架構造型で実施し、静電容量を励振手段と振動検出手段とに兼用したときの一実施の形態の断面概略図である。

【図17】本発明の熱分析装置の熱分析部本体の試料保持部を加熱の他に冷却もできるように、薄膜のペルチェ素子を形成した場合の薄膜ヒータ付近の断面概略図である。

【図18】本発明の熱分析装置の熱分析部本体において、基板にペルチェ素子を取り付けた場合と試料の磁気的特性の温度依存性を計測するために好適な構造にした場合の一実施の形態の断面概略図である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.